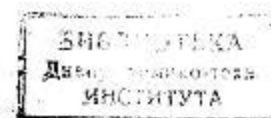


✓
3715
A-72
В. Л. Антоновский

Органические перекисные инициаторы

289328



МОСКВА

Издательство «Химия»

1972

Антоновский В. Л.

А 72 Органические перекисные инициаторы. М. «Химия» 1972, 448 с., 42 табл., 2 рис., список литературы 2560 ссылок.

В книге рассматриваются органические перекисные соединения, используемые в качестве инициаторов полимеризации, вулканизации каучуков, отверждения ненасыщенных смол. В ней излагаются методы синтеза, свойства и отдельные вопросы технологии производства различных представителей основных классов органических перекисных инициаторов. Наиболее распространенные перекисные инициаторы рассмотрены более подробно. Специальная глава посвящена технике безопасной работы с перекисными соединениями.

Книга предназначена для инженеров и исследователей, занимающихся процессами полимеризации, вулканизации, отверждения полимерных материалов, а также представляет интерес для всех химиков-органиков, соприкасающихся в своей работе с перекисными соединениями.

3-14-9

101-71

Содержание

Предисловие	7
Рекомендуемая обзорная литература	11
Глава 1. Гидроперекиси	13
1. Методы получения	13
Синтезы из H_2O_2 и спиртов, олефинов или эфиров	13
Синтезы из H_2O_2 и диалкилсульфатов или О-алкилметаксульфонатов	14
Алкилирование H_2O_2 галогенными алкилами	15
Автоокисление органических соединений	15
Автоокисление элементоорганических соединений	16
2. Термический распад	17
3. Каталитическое разложение	45
4. Реакции гидроперекисей	55
Гидрирование	55
Восстановление гидридами металлов	56
Реакции с соединениями фосфора	56
Реакции с соединениями серы и селена	57
Реакции с азотсодержащими соединениями	60
Реакции с фенолами	61
Кислотные свойства. Поверхностная активность	62
5. Важнейшие представители	63
трет-Бутилгидроперекись	63
Кумилгидроперекись	64
п-Ментил- и пинилгидроперекиси	66
Литература	67
Глава 2. Перекиси	80
1. Методы получения	80
Синтез из гидроперекисей и спиртов	80
Алкилирование гидроперекисей непредельными соединениями, алкилсерными кислотами и эфирами	82
Сольволиз хлорпроизводных гидроперекисей	83
Действие на гидроперекиси эпокисей и диазометана	83
Взаимодействие гидроперекисей с органическими соединениями, содержащими подвижный водород, в присутствии солей металлов переменной валентности	84
Образование перекисей при распаде гидроперекисей	84
Синтезы на основе перекиси водорода	85
Автоокисление	85

2. Термический распад	87
3. Каталитическое разложение	120
4. Реакции перекисей	121
Восстановление	121
Прочие реакции	122
5. Важнейшие представители	122
Перекись <i>трет</i> -бутила	122
Перекись кумила	124
Литература	125
Глава 3. Перекисные производные карбонильных соединений	134
1. Методы получения	135
Действие на альдегиды и кетоны H_2O_2	135
Действие на альдегиды и кетоны гидроперекисей	137
Автоокисление спиртов	176
Озонирование непредельных соединений	176
2. Гидролиз и диссоциация	176
3. Термический распад	179
4. Распад в присутствии ионов металлов переменной валентности	181
5. Реакции перекисных производных карбонильных соединений	183
Алкилирование, ацилирование, галогенирование	183
Восстановление и прочие реакции	183
6. Важнейшие представители	184
Перекисные производные метилэтилкетона	184
2,2-Ди-(<i>трет</i> -бутилперокси)-бутан	186
Перекисные производные циклогексанона	186
Литература	188
Глава 4. Перэфиры	194
1. Методы получения	194
Ацилирование гидроперекисей и их солей галогенангидридами	194
Ацилирование гидроперекисей ангидридами карбоновых кислот	195
Каталитическое ацилирование гидроперекисей карбоновыми кислотами	196
Ацилирование гидроперекисей имидазолидами	197
Ацилирование гидроперекисей изоцианатами и кетенами	197
2. Термический распад	239
3. Гидролиз	245
4. Реакции, катализируемые солями меди	247
5. Прочие реакции перэфиров	248
6. Синтез и свойства перкарбонатов	249
Моноперкарбонаты	250
Диперкарбонаты	253
Пероксидкарбонаты	253
7. Важнейшие представители	255
<i>трет</i> -Бутилперацетат	255
<i>трет</i> -Бутилпербензоат	256
Диизопропилпероксидкарбонат	256
Дициклогексилпероксидкарбонат	256
Литература	257

Глава 5. Диацилперекиси	266
1. Методы получения	266
Ацилирование перекиси водорода и ее солей	266
Ацилирование перкислот	267
Автоокисление альдегидов в присутствии ангидридов карбоновых кислот	307
Прочие методы	307
2. Термический распад	308
3. Каталитическое разложение	316
4. Разложение под действием металлов и их солей	317
5. Реакции диацилперекисей	318
Реакции с азотсодержащими соединениями	318
Реакции с соединениями фосфора и серы	320
Реакции с фенолами	322
Реакции с олефинами	322
Переацилирование	323
Нитрование	324
Восстановление и прочие реакции	324
6. Важнейшие представители	325
Перекись ацетила	325
Перекись лаурила	326
Ацетилбензоилперекись	327
Перекись бензоила	327
Перекись 2,4-дихлорбензоила	329
Литература	329

Глава 6. Перкислоты	341
1. Методы получения	341
Окисление альдегидов	341
Ацилирование перекиси водорода карбоновыми кислотами	342
Действие на галогенангидриды щелочных растворов H_2O_2	342
Действие на пиробораты безводной H_2O_2	343
Действие H_2O_2 на ацилимидазола	343
Расщепление диацилперекисей и других соединений	343
2. Распад	343
3. Реакции перкислот	353
Кислотные свойства	353
Взаимодействие с α -олефинами (реакция Прилежаева)	353
Окисление карбонильных соединений (реакция Байера — Виллигера)	353
Реакции с азотсодержащими соединениями	354
Реакции с соединениями серы	354
4. Важнейшие представители	355
Перуксусная кислота	355
Пербензойная кислота	356
Литература	356

Глава 7. Применение органических перекисных соединений при получении и переработке полимерных материалов	362
1. Иницирование перекисными соединениями винильной полимеризации	363
Влияние концентрации и природы перекисных инициаторов на скорость полимеризации	375
Влияние строения перекисных соединений на их иницирующую активность	378
2. Применение перекисных соединений для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол	389
3. Вулканизация полимеров органическими перекисными соединениями	395
Вулканизация ненасыщенных каучуков	406
Вулканизация насыщенных органических полимеров	407
Вулканизация силоксановых каучуков	413
Литература	416
Глава 8. Вопросы техники безопасности	427
1. Физиологическое действие	427
2. Горючие свойства	429
3. Взрывоопасные свойства	430
Чувствительность к удару и трению	433
Чувствительность к тепловым действиям	438
4. Хранение. Уничтожение. Флегматизация	440
Хранение	440
Уничтожение	441
Флегматизация	442
Литература	443

Предисловие

Органические перекисные производные — соединения, содержащие в своем составе группировки >C—OO—C< и (или) >C—OON , были впервые получены более ста лет назад¹. Высокая реакционная способность и многообразие строения обусловили возможность осуществления различных реакций с их участием. Гидроперекиси — первичные стабильные продукты автоокисления органических соединений — играют определяющую роль в ходе окислительных процессов²⁻⁴, в том числе и в биохимических⁵. Ряд промышленно важных продуктов получают через стадии образования перекисных соединений: фенол и ацетон из кумола⁶, капролактam, дикарбоновые кислоты и другие соединения — при разложении перекисей кетонов солями переходных металлов⁷. Окисление олефинов перекислотами — один из основных методов получения оксидов олефинов⁸.

Особое значение органические перекисные производные приобрели вследствие их способности разлагаться с образованием свободных радикалов при нагревании или под действием ионов металлов переменной валентности, аминов, сернистых соединений и др. Свободные радикалы, в свою очередь, обеспечивают протекание множества химических реакций, которые подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий⁹.

Процессы радикальной полимеризации виниловых и диеновых соединений, отверждения ненасыщенных поли-

эфирных смол, вулканизация каучуков и другие процессы получения и переработки полимеров являются основными промышленными потребителями органических перекисей. Развитие исследований в области химии органических перекисных производных и рост их производства в первую очередь определяются ростом промышленности полимерных материалов: синтетического каучука, полиэтилена, полистирола, полихлорвинила, полиэфирных пластиков и др.

Быстрый рост потребления органических перекисей в СССР¹⁰ отражает высокие темпы развития отраслей промышленности, связанных с производством и потреблением полимерных материалов¹¹. В США, где темпы развития промышленности полимерных материалов в настоящее время и в перспективе существенно ниже, чем в СССР, наблюдается непрерывный рост потребления органических перекисей, в частности, по годам¹² (*m* в год):

1958 г.	1960 г.	1962 г.	1964 г.	1969 г.
2810	3990	4670	5610	7880

Органическим перекисям был посвящен ряд монографий и обзоров¹³, а также материалы Всесоюзных конференций по химии перекисных соединений¹⁴.

В настоящее время ввиду бурного развития этой области уже невозможно в одной книге осветить достаточно полно все проблемы, касающиеся органических перекисных соединений. В данной книге рассмотрены вопросы, связанные с получением, свойствами и использованием органических перекисей, применяемых преимущественно в качестве инициаторов радикальной полимеризации и при переработке полимеров, поэтому некоторые разделы химии органических перекисей даны сравнительно кратко. В главах 1—6 рассмотрены методы получения и химические свойства органических перекисных производных различных классов (гидроперекисей, перекисей, перэфиров, а также перекисных и гидроперекисных производных карбонильных соединений)*. При этом особое

* Перекисные соединения, содержащие P, S, N и другие гетероэлементы, а также озониды, здесь, как правило, не будут рассмотрены. Сведения об этих соединениях читатель может найти в опубликованных работах¹⁵.

внимание уделено вопросам кинетики и механизмам реакций синтеза перекисных производных, поскольку это необходимо при разработке методов получения органических перекисных инициаторов и управления этими реакциями в производственных процессах. Термический распад, а также разложение перекисных соединений под действием ионов металлов переменной валентности, аминов, сернистых и других соединений являются, с одной стороны, процессами, ведущими к генерированию радикалов, с другой — причиной нежелательного разрушения перекисных соединений, могущего иметь место при синтезе и применении перекисных соединений, поэтому вопросам термического распада уделено особое внимание. Отдельно выделены важнейшие представители каждого класса перекисных соединений, широко применяемые на практике в качестве органических перекисных инициаторов. В главе 7 (табл. 7.1) приводится сводка товарных органических перекисей, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами, краткая характеристика этих продуктов и области их применения. В той же главе рассмотрено применение перекисей в качестве источников радикалов в процессах радикальной полимеризации винильных соединений, при отверждении непредельных полиэфирных смол и вулканизации полимеров.

Характерными особенностями органических перекисных инициаторов являются их нестабильность и высокая реакционная способность, которые и приводят к повышенной опасности работ с перекисными соединениями. В главе 8 приводятся систематизированные данные о пожароопасных свойствах, чувствительности перекисных производных к тепловым и механическим воздействиям, сведения об их токсичности, а также излагаются правила безопасности, которые необходимо знать при работе с этими соединениями.

Автор выражает глубокую благодарность С. С. Иванчеву, Х. В. Цубиной и З. Н. Нудельману, написавшим отдельные разделы в гл. 7, а также Л. Д. Безбородовой, Ю. Д. Емелину, О. К. Ляшенко, О. А. Мищенко, Г. Н. Набережниковой, А. Ф. Нестерову, В. А. Терентьеву и З. С. Фроловой, оказавшим большую помощь при на-

писании некоторых разделов книги и принимавшим участие, совместно с автором, во многих его исследованиях в области органических перекисных соединений.

Особую благодарность и признательность автор приписывает Маргарите Михайловне Бузлановой, своему верному другу и жене, оказавшей неоценимую помощь при подготовке рукописи книги к печати.

В. Л. Антоновский

1970 г.

Рекомендуемая обзорная литература

1. В. С. Вродье, *Апп.*, 108, 79 (1858).
2. Н. Н. Сежсков, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Целные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
4. К. И. Иванова, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостехиздат, 1949; У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, Изд. «Мир», 1966; В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960.
5. А. Н. Бах, Собрание трудов по химии и биохимии, Изд. АН СССР, 1950.
6. Б. Д. Кружалов, В. И. Голышевский, Совместное получение фенола и ацетона, Госхимиздат, 1963.
7. М. К. Багаев, (i. Сазонову, *J. Org. Chem.*, 28, 1322 (1958); *пат. США 3090808* (1963); Л. С. Богуславская, *Усп. хим.*, 34, 1198 (1965).
8. М. С. Малиновский, Окислительные и их производные, Госхимиздат, 1961.
9. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 11, № 2 (1966) [Серия обзорных статей, посвященных химии свободных радикалов.] У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Издательство, 1948; Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Издательство, 1960; У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, 1970; G. Sazponov, *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, N.Y.—L., 1964; C. J. M. Stirling, *Radicals in Organic Chemistry*, Oldbourne Press, London, 1965; E. S. Huiser (ed.), *Methods in Free Radical Chemistry*, v. I, N.Y., 1969. (в 1971 г. вышла книга Е. Т. Денисова «Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций», изд. «Наука»).
10. Директивы XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы. Доклад Председателя Совета Министров СССР товарища А. Н. Косыгина 6 апреля 1971 года. Материалы XXIV съезда КПСС, Политиздат, 1971 стр. 125.
11. В. Л. Антоновский, в сб. «Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов», Тамбов, Изд. «Тамбовская правда», 1968, стр. 747.

13. Сметт. Eng. News, 42, 8, 29 (1964).
- 12a. Я. К. Сыркин, И. П. Моисеев, Усп. хим., 29, 425 (1960); В. Карожикский, Органические перекиси, Издательств, 1961; Э. Д. Э. Хавкинс, Органические перекиси, Изд. «Химия», 1964.
13. A. Riecke, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden, Steinkopf, 1931; R. Criegee, in «Methoden der Organischen Chemie» (Houben-Weyl), Bd. 8, Stuttgart, Thieme Verlag, 1952; N. A. Mills, in «Encyclopedia of Chemical Technology», v. 10, Interscience, N.Y., 1953, p. 58; A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, Interscience Publ. Inc., N.Y., 1954; O. L. Magill, C. S. Sheppard, in «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», v. 14, A. Standen (ed.), Interscience, N.Y., 1967, p. 766; A. G. Davies, Organic Peroxides, Butterworths and Co, Ltd., L., 1961; J. O. Edwards (ed.), Peroxide Reactions Mechanisms, Interscience Publ. Inc., N.Y.—L., 1962; D. Stern (ed.), Organic Peroxides, v. 1, John Wiley & Sons, Inc., 1970.
14. Сб. «Химия пероксидных соединений», под ред. И. И. Черепова, Г. А. Разуваева, И. И. Вольнова, Т. А. Дюрыниной, Изд. АН СССР, 1968; сб. «Успехи органических пероксидных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмакули, К. И. Исаева, Г. А. Разуваева, Т. И. Юрженко, Н. А. Шупунова, А. Т. Меллыш, Б. В. Ерофеева, А. И. Юрженко, Изд. «Химия», 1969; Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ермашевского гос. ун-та, 1968.

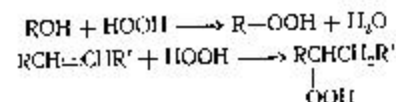
Гидроперекисные соединения $R-OOH$ формально являются производными перекиси водорода $HOOH$, полученными замещением одного атома водорода на углеводородный радикал.

1. Методы получения

При получении гидроперекисей источником перекисной группировки $-OO-$ служат обычно неорганические перекисные соединения: перекись водорода, ее соли или молекулярный кислород, который вводится в результате реакции аутоокисления.

Важнейшие методы получения различных гидроперекисей, а также их физико-химические характеристики приведены в суммарной табл. I.1.

Синтезы из H_2O_2 и спиртов, алкинов или эфиров. Алкилирование перекиси водорода до соответствующих гидроперекисей проводят под действием минеральных кислот с использованием в качестве алкилирующих агентов спиртов и алкинов¹⁻⁶:

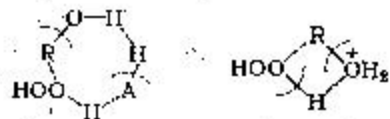


Применение высококонцентрированной H_2O_2 наряду с гидроперекисью повышает также и долю перекиси (в ее смеси с гидроперекисью)^{1,7-9}.

Реакция осуществляется с разрывом связи $R-OH$, что следует из опытов с мечеными ^{18}O спиртами^{10,11}. Относительная реакционная способность спиртов по отношению к этой реакции возрастает в порядке роста стабильности соответствующих карбопиевых ионов $CH_3CH_2CH(CH_3)OH < (CH_3)_2COH < C_6H_5CH(CH_3)OH < (C_6H_5)_2CHOH < (C_6H_5)_3COH$ что является подтверждением разрыва именно связи $O-C$ в спиртах при реакции^{12, 13}.

Реакция оптически активных α -тетраолов, 1-фенилпропанола и 1-фенилэтанола с перекисью водорода ведет к получению рацемических гидроперекисей при инверсии^{12,14,16}, что указывает на возможность промежуточного образования свободного иона карбония и осуществления реакции по механизму S_N1 . С другой стороны, 1-фенилэтанол, 1-(α -нафтил)-этанол и 2-фенилбутанол-2, согласно¹⁶, образуют гидроперекиси с неполным сохранением конфигурации, что отвечает протеканию, хотя бы частично, синтеза с инверсией по механизму S_N1 .

Я. К. Сыркин и И. И. Моисеев¹⁷ допускают возможность частичного протекания реакции через циклические активные комплексы типа (H—A — молекула кислоты)



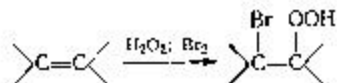
наряду с образованием карбониевых ионов в составе ионных пар.

Повторное изучение реакции 2-фенилбутанола-2 с перекисью водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты, проведенное на более чистом, чем в^{9,10}, оптически активном спирте, показало¹⁸, что синтез гидроперекиси происходит практически без рацемизации с инверсией. Эти результаты указывают, что, по крайней мере, третичные спирты реагируют с перекисью водорода по бимолекулярному S_N2 -механизму без образования свободного иона карбония. Согласно кинетическим исследованиям (цитируется по¹⁹), и диметилфенилкарбинол реагирует с 30%-ной перекисью водорода в присутствии кислотных катализаторов по кинетическому закону реакций второго порядка. Очевидно, что строение исходного спирта, в частности возможность стабилизации карбоний-иона, стерические препятствия атаке молекулами H_2O_2 и сольватации гидроксила спирта определяют преобладание одного из возможных механизмов реакции в каждом конкретном случае.

В присутствии небольших количеств кислот олефины разветвленного строения с двойной связью у третичного углеродного атома и виниловые эфиры протонируются, образуя с концентрированной перекисью водорода соответствующие гидроперекиси^{13, 16}.

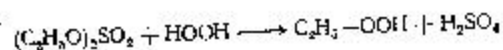
Под действием сильных кислот перекись водорода может алкилироваться и некоторыми простыми эфирами, присоединяясь по месту расщепленной эфирной связи^{20, 21}.

Одновременное действие брома или хлора и перекиси водорода на олефины приводит к образованию α -галогидгидроперекисей^{13, 22}:



Синтезы из H_2O_2 и диалкилсульфатов или O -алкилметансульфонатов. Этилгидроперекись — пер-

вая синтетически приготовленная гидроперекись — была получена Байером и Виллигером²³ действием 10%-ной перекиси водорода на диэтилсульфат в присутствии едкого кали:



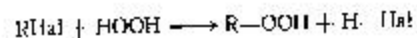
Выход этилгидроперекиси по этому методу²³ достигал 50%, однако при аналогичном получении гидроперекисей C_3 и выше выход был существенно ниже, например для n -пропилгидроперекиси он составил^{21, 25} всего 1,3%, а n -бутилгидроперекись вообще не была получена таким путем²⁶. Использование метанола, приводящего к гомогенности реакционной смеси, увеличивает выход гидроперекиси²⁶. При данной методике синтеза часть образующейся гидроперекиси под влиянием щелочи разлагается до альдегидов, которые с гидроперекисями дают α -оксиперекиси, еще более снижая выход целевого продукта²⁷.

Использование в качестве алкилирующих реагентов O -алкилметансульфонатов $ROSO_2CH_3$ ²⁸⁻³² позволило в среде метанола в присутствии едкого кали получить ряд первичных и вторичных гидроперекисей:



Для $2-O$ -гептилметансульфоната показано³⁰, что реакция осуществляется по механизму S_N2 .

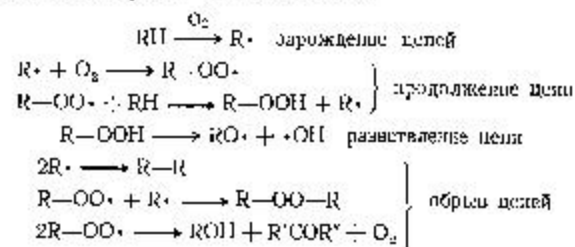
Алкилирование H_2O_2 галогидными алкилами и. В нейтральной или слабощелочной среде перекись водорода можно алкилировать и галогидными алкилами^{1, 28-30}.



Метод особенно удобен для получения гидроперекисей органических радикалов, для которых трудно получить исходный спирт, например 2,4,4-триметилпентилгидроперекиси³⁰. Полагают, что алкилирование перекиси водорода галогидными алкилами осуществляется по S_N2 механизму³¹ и ему способствует диссоциация исходного $RNaI$. Чем легче протекает эта диссоциация, тем соответственно выше скорость алкилирования. Склонность алкилгалогенидов к диссоциации может быть усилена введением в реакционную среду солей ртути и других комплексообразующих добавок.

Автоокисление органических соединений. Цепные реакции окисления органических соединений молекулярным кислородом протекают через стадию образования гидроперекисей и являются одним из наиболее перспективных методов получения гидроперекисей. Вопросы теории и практики процессов автоокисления органических соединений развиты в работах и обобщены в монографиях Н. Н. Семснова и Н. М. Эмануэля и др.^{139, 142, 143, 287}. Согласно их представлениям химический механизм процесса некатали-

эированного жидкофазного окисления углеводородов можно представить в виде следующей общей схемы:



Синтез гидроперекисей жидкофазным окислением органических соединений молекулярным кислородом (табл. 1.2) успешно может конкурировать с другими методами получения гидроперекисей, если окисление происходит высокоселективно и позволяет получить чистый продукт при больших скоростях и глубинах превращения; при низкой селективности окисления необходимость разделения образующихся сложных смесей и очистки целевого продукта может сделать этот метод получения гидроперекисей не конкурентоспособным по сравнению с другими известными методами.

Перевод процесса окисления низкомолекулярных углеводородов из газовой фазы в жидкую^{48, 130}, а также использование реакторов с поверхностью, не катализирующей изомеризацию радикалов $R\cdot\cdot\cdot OO\cdot$ ^{44, 131} и распад гидроперекисей, способствуют увеличению выхода гидроперекисей.

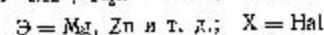
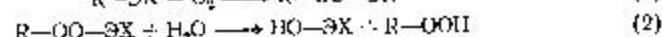
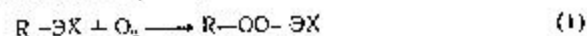
Среди разнообразных углеводородов сравнительно легко происходит окисление кислородом олефинов, однако в их молекулах имеется более одного предпочтительного центра окисления: α-положения с обеих сторон двойной связи. С другой стороны, перитивно образующиеся пероксидрадикалы и гидроперекиси вступают во взаимодействие с двойной связью и легко распадаются, приводя к получению перекисных продуктов, которые, хотя и представляют самостоятельный интерес, но снижают выход гидроперекисей. Поэтому окисление олефинов приходится вести при низких температурах и малой глубине превращения.

α-Парафины окисляются с невысокими скоростями и неселективно, число равноценных реакционных центров у них обычно велико. Наиболее перспективно получение гидроперекисей при окислении алкилароматических, алициклических углеводородов и изопарафинов.

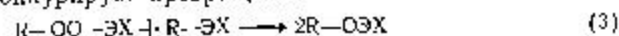
Гидроперекиси кислородсодержащих органических соединений легко образуются при действии на последние молекулярного кислорода, особенно на свету или при УФ-облучении: это отмечено для простых эфиров (см., например^{40a, 132}). Автоокисление кетонов в ряде случаев приводит к получению α-оксигидроперекисей^{43d}.

Автоокисление элементоорганических соединений. Органические первичные, вторичные и третичные

гидроперекиси могут быть также получены при окислении элементоорганических соединений молекулярным кислородом (с последующим гидролитическим расщеплением)³⁷⁻⁴⁰:



С реакцией (1) конкурирует превращение

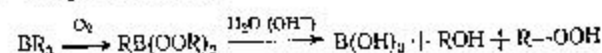


снижающее выход гидроперекиси.

Алкилмагниихлориды дают бо́льший выход гидроперекиси, чем соответствующие бромиды⁴⁰. Хороший выход гидроперекисей был достигнут с калиевыми и цинковыми галогидалкилпроизводными⁴⁰.

Окисление металлорганических соединений кислородом воздуха не является цепным процессом, поскольку добавление ингибиторов радикальных реакций не замедляет, а добавление инициаторов не ускоряет окисления³⁸.

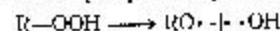
Окисление BR_3 кислородом, перекисью водорода и перкислотами с последующим гидролизом приводит к образованию соответствующих гидроперекисей:



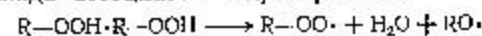
Скорость окисления до $RB(OOR)_2$ растет с повышением кислотности окислителя: $H_2O_2 < \text{пербензойная кислота} < \text{перуксусная кислота}$ ^{41, 42}.

2. Термический распад*

Разложение гидроперекисей с гомолитическим разрывом перекисной связи, происходящее при нагревании, включает в начальной стадии процессы мономолекулярного распада



процессы распада ассоциатов гидроперекисей



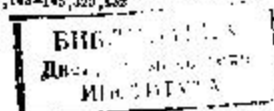
и бимолекулярные реакции с участием молекул растворителя (HSol)



органических кислот, спиртов и других компонентов смесей. Для гидроперекисей разрыв O—O-связи в бимолекулярных реакциях в большинстве случаев энергетически выгодно, чем мономолекулярное разложение¹³³⁻¹⁴².

При достаточно высоких концентрациях гидроперекисей наряду с перечисленными реакциями при термическом распаде бо́льшой

* Подробный анализ механизма термического распада гидроперекисей — см. 133, 143-145, 320, 432.



289328

Таблица 1. 1. Методы получения и характеристика гидропероксидов

В графе «Исходные реагенты» термин «окислитель» означает действие водородного кислорода, выходя гидропероксидов при таком методе получения, или обычно не указывается, ибо он является в зависимости от структуры окислителя, в графе «температура реакции», если специально не указано в скобках (давление, в атм. или мм рт. ст.), давление в авток. или при атмосферном давлении.

Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидропероксида, %	Характеристика гидропероксида				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	
Моногидроперекиси							
Алифатические							
Предельный ряд							
CH ₃ -OOH	Диметилсульфат, H ₂ O ₂ , KOH	12,3	—	37—38 (60) 38—40 (65)	0,9867 (d ₄ ¹⁵)	1,3638 (n _D ¹⁶)	59, 60
C ₂ H ₅ OCH ₂ -OOH	Окисление метана	—	—	88—89	—	1,3740	61
C ₂ H ₅ -OOH	Этоксиметилсульфат, H ₂ O ₂ , HPO ₃ 50%-ная	41	—	51—52 (11)	—	1,4063	64
	Дивиниловый эфир, 80%-ная H ₂ O ₂ , кисл. H ₂ SO ₄	50	—	55—60 (0,01)	1,4800 (d ₄ ¹⁸)	—	62
	Дивинилсульфат, H ₂ O ₂ , KOH	80	-100 °C (застывает)	42—43 (60)	0,9332	1,3800 1,3717 (n _D ^{16,17})	22, 25, 27, 59
	Диэтилсульфат, H ₂ O ₂ , KOH	—	—	41—42 (55) 95 разл.	0,955 (d ₄ ¹⁵)	1,3833 (n _D ¹⁵)	66
	Окисление этила	—	—	91	—	1,388	67 37
	Окисление этилметилхлорида с последующим гидролизом	57	—	—	—	—	—
CH ₃ CH(OCH ₃)-OOH	Озоклеиз бутана-2, CH ₃ OH	—	—	—	1,098	1,4120	418
Ароматические							
CH ₃ CH(OCH ₃)-OOH	α-Этоксиметилсульфат, H ₂ O ₂ , HPO ₃ 50%-ная	71	—	62—64 (14)	—	1,3850 (n _D ¹⁵)	64
	Этилвинилхлорид эфир, 50%-ная H ₂ O ₂ , 80,5%-ная H ₂ SO ₄	~34	—	—	1,005 (d ₄ ¹⁵)	1,4085 (n _D ¹⁵)	19
	Ди-(гидроил) сульфат, H ₂ O ₂ , KOH	—	-90	35 (20) 38 (30)	0,9040	1,3890 (n _D ¹⁵)	24, 25
	Диэтилокси-сульфат, 30%-ная H ₂ O ₂ , KOH	50	—	107—109 21—24 (3)	0,8929 (d ₄ ¹⁵)	1,4311	24, 63
	Диэтилокси-сульфат, 100%-ная H ₂ O ₂ , KOH	—	—	38—38,5 (30)	—	1,3857	59
C ₂ H ₅ CH(OCH ₃)-OOH	α-Этоксиметилсульфат, 50%-ная H ₂ O ₂ , HPO ₃	50	—	35—36 (0,02)	—	1,4184 (n _D ¹⁵)	64
C ₂ H ₅ CH(OCH ₃)CH ₂ -OOH	α-П-окси-диэтилсульфат, 50%-ная H ₂ O ₂ , HPO ₃	37	—	41—42 (0,17)	—	1,4185	64
CH ₃ (CH ₂) ₃ -OOH	O-(Бутил-1)-метилсульфат, 50%-ная H ₂ O ₂ , KOH, CH ₃ OH	42	—	40—42 (8)	0,907	1,4057	28
	n-Бутилсульфат, 30%-ная H ₂ O ₂ , KOH, CH ₃ OH	20	—	—	0,9078	1,4032	26
	O-(Бутил-2)-метилсульфат, 30%-ная H ₂ O ₂ , KOH, CH ₃ OH	19,5	—	41—42 (11)	0,907 (d ₄ ¹⁵)	1,4050	29
	актор-Бутилсульфат, 30%-ная H ₂ O ₂ , KOH, CH ₃ OH	40	—	—	0,9084	1,4132	25, 58
	трет-Бутанол, 50%-ная H ₂ O ₂ , кисл. H ₂ SO ₄	—	—	50—54 (45)	—	1,3955 1,3968 (n _D ¹⁵)	12
(CH ₃) ₃ C-OOH	трет-Бутанол, 27%-ная H ₂ O ₂ , 70%-ная H ₂ SO ₄	58	—	33—34 (17)	0,896	1,4013	1, 7, 314
	трет-Бутилхлорид, соли H ₂ O ₂	65	—	35 (17)	—	—	36

Гидроперекиси	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристики гидроперекиси				Литература
			г. пла., °C	т. кал., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$(CH_3)_2C=OOH$	Изобутилен, H_2O_2 , H_2SO_4 Окисление вазуланом	—	—	35—37 (17) 44—46 (30)	0,8960	1,4015	6, 411 43, 69, 813, 37, 58
$Cl_3(CH_2)_4=OOH$	Окисление трет-бутилмагнийхлорида с последующим гидролизом	82—86	—	31—33 (17)	0,897 (d_4^{20})	1,3980	
$Cl_3(CH_2)_5CH_2CH_3$	O-(Пентил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	43	—	41—42 (4)	0,817	1,4140	28
$Cl_3(CH_2)_6CH_2CH_2CH_3$	O-(Пентил-2)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	20,8	—	46—47 (7)	0,899 (d_4^{20})	1,4140	29
$C_2H_5ClC_2H_4=OOH$	O-(Пентил-3)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	17,0	—	51—52 (10)	0,909 (d_4^{20})	1,4155	29
$CH_3CH_2C(CH_3)_2=OOH$	Трет-Амилловый спирт, 27%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	82	—	26 (3,6)	0,903	1,4101	72
	Трет-Амилловый спирт, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	40	—	50—51 (20)	—	1,4154	12
	Изопентен-2, 85—90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~30	—	63—64 (37,5)	—	1,4158	12
	Смесь изопентенов, 50%-ная H_2O_2 , 72%-ная H_2SO_4	73	—	43—44	0,9032	1,4155	8
	O-(2-Метилбутил-2)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	52,0	—	(10) 47—48 (6)	0,890 (d_4^{20})	1,4118	29
	Окисление трет-амилмагнийхлорида с последующим гидролизом	91,9 81	—	32—33 (4,3)	0,902 (d_4^{20})	1,4132	37 38

$CH_3(CH_2)_8CH_2OCH_2CH_2=OOH$	α -Метоксинафтацетат, 50%-ная H_2O_2 , HPO_4	42	—	40 (0,015)	—	1,4198	66
$CH_3CH_2OOC(CH_2)_4CH_2=OOH$	2-Метилпентен-1, H_2O_2 , трет-бутилмагнийхлорид	—	36,5 (1,5)	—	—	1,4511	71
$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2=OOH$	2-Метилбутен-2, 1,3-дибром-5,5-диметилвалерианол, 48%-ная H_2O_2	80	—	—	—	—	420
$Cl_3(CH_2)_3=OOH$	O-(Гексил-1)-метансульфонат, 27—30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	41	—	42—43 (2)	0,891	1,4208	28
	Окисление α -гексилмагнийхлорида с последующим гидролизом	—	—	42—45 (1—2)	—	1,4224	74
$CH_3(CH_2)_4CH_2CH_2=OOH$	O-(Гексил-2)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	25,6	—	29—30 (1)	0,886	1,4185	29
	Окисление 2-гексилмагнийхлорида с последующим гидролизом	—	—	42—45 (1—2)	—	1,4224	74
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2=OOH$	O-(Гексил-3)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH , CH_3OH	9	—	48—50 (5)	0,893	1,4204	29
	Окисление 3-гексилмагнийхлорида с последующим гидролизом	—	—	40—45 (1—2)	—	1,4208	74
$CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_2=OOH$	2-Метилпентен-2, 27—30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	45	—	41 (3)	0,90	1,4198	76
	Смесь 2-метилпентенов-1 и 2-метилпентенов-2, 56%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	69	—	50 (7)	0,8910	1,4195	416
$(CH_3)_3CHC(CH_3)_2=OOH$	2,3-Диметилбутанол-2, 78%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	57—58	—	—	—	7
$(CH_3)_2C(Cl)C(CH_3)_2=OOH$	2,3-Диметилбутен-2, 98%-ная H_2O_2 , N -хлорсукцимид	60	—	70—71 (700)	—	1,075 (n_D^{20})	420
$(ClCH_2)_2CBrC(CH_3)_2=OOH$	2,3-Диметилбутен-2, 98%-ная H_2O_2 , 1,3-дибром-5,5-диметилвалерианол	76	92—94	—	—	—	420

Продолжение табл. 1.1

Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6-\text{OOH}$	O-(Гептил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , КОН, CH_3OH Окисление <i>n</i> -гептана Окисление 1-гептилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	38	—	46—47 (0,5) 38 (0,08) 51—53 (0,5—1)	0,884 0,9072 —	1,4265 1,4305 1,4261	28 82 83
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OOH}$	O-(Гептил-2)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , КОН, CH_3OH Окисление 2-гептилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	25,7	—	32—33 (0,5) 35—41 (0,5—1)	0,879 —	1,4237 1,4241	29 74, 83
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Окисление 3-гептилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	—	—	38—42 (0,5—1) 32—34 (0,3)	— 0,8825	1,4243 1,4266	74, 83 75
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{OOH}$	Окисление 4-гептилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	—	—	36—40 (0,5—1)	—	1,4245	74
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	2-Метилгексанол-2, 27—30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	—	—	59 (3,5)	0,897	1,4270	76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Окисление 2-метилгексана	—	—	21 (2)	0,8954	1,4270	82
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OOH}$	Смесь 3-метилгексана-2 и 3-метилгексана-3, 85—90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~40	—	36—37 (0,2)	—	1,4304	13
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OOH}$	3-Метилгексанол-3, 85—90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~90	—	34 (0,1)	—	1,4300	13
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}-\text{OOH}$	3-Метилгексанол-3, 50%-ная H_2O_2 , 69%-ная H_2SO_4	75	—	43—46 (1)	—	1,4302	84
	Триэтилкарбинол, 27%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	—	2—3	28 (2)	0,914	1,4379	2

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Триэтилкарбинол, 91,5%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	66	—	71—73 (17)	0,910	—	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{OOH}$	Диметил-(трет-бутил)-карбинол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	113—114	—	—	—	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OOH}$	O-(Октил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , CH_3OH Окисление 1-октилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	38 40,7	—	54—55 (0,7) 60 (1,2)	0,881 0,8787	1,4311 1,4314 1,4311 ⁴⁵	28 91
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	O-(Октил-2)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , КОН, CH_3OH Окисление 2-октилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	11,3 91,4 80	—	58—59 (0,4) 58—59 (0,5)	0,878 0,8772 0,868	1,4280 1,4299 1,4269 (n_D^{25})	29 37, 91 38
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Окисление 3-октилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	—	—	—	0,8823	1,4398	91
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Окисление 4-октилмагнийхлоридом с последующим гидролизом	—	—	35—37 (0,008—0,01)	0,8882	1,4297	91
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	2-Метилгептанол-2, 27—30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	30—33	—	58 (1,5)	0,889	1,4310	76
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	Окисление 2,5-диметилгексана	—	—	29—30 (0,1—0,2)	—	—	89
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$	3,5-Диметилгексанол-3, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	88	—	51—52 (2)	0,895 (d_4^{25})	1,4350	12
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{OOH}$	Окисление три-(2-этилгексил)-борана перекисной кислотой с последующим гидролизом	36	—	60 (1,7)	—	1,4330	42

Гидролизующиеся	Исходные реагенты	Вход гидролизующихся, %	Характеристики гидролизующихся				Датировка
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_{4}^{20}	n_D^{20}	
$(C_2H_5)_2C(Cl)_2 \cdot ClH_3$ OOH	3-Этилгексанол-3, 50%-ная H_2O_2 , 10%-ная H_2SO_4	75	—	41-44 (1)	—	1,4302	84
$(CH_3)_2C(SO_2CH_3)_2$ OOH	Кислоты 2,2,4-триметилпентанол-4, 90%-ная H_2O_2 , Na_2CO_3 Окисление 2,2,4-триметилпентана	25	86-89	—	—	—	12
$CH_3(CH_2)_9 \cdot OOH$	О-Нонил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	—	73	—	—	—	82
$Cl_3(CH_2)_2C(CH_3)_2 OOH$	2-Метилгектанол-2, 27-30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	39	—	53-55 (0,3)	0,878	1,4330	28
Cl_3	4-Метилгектанол-4, 50%-ная H_2O_2 , 69%-ная H_2SO_4	—	—	40 (0,04)	0,879	1,4332	76
$CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_2Cl_3$ OOH	О-Децил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, (CH_3OH) Окисление три-(н-децил)-борана перекисью водорода с последующим гидролизом	45	—	61-63 (0,3)	0,871	1,4378	28
$Cl_3(CH_2)_6(C(CH_3)_2)OOH$	2-Метилгектанол-2, 27-30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	51	—	68 (0,5)	—	1,4378	42
$Cl_3(CH_2)_6(C(CH_3)_2)OOH$	4-Этилгектанол-4, 50%-ная H_2O_2 , 69%-ная H_2SO_4	—	—	51 (0,05)	0,878	1,4367	73
$C_{12}H_{25}$	—	—	—	62-63 (1)	—	1,4409	84
$Cl_3(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_3$ OOH	—	—	—	—	—	—	—

$(CH_3)_2C(Cl)(Cl)_2C(CH_3)_2$ OOH	Фотокисление 2,6-дихлорпикто- на	—	—	49,5 (0,007)	0,8653	1,4360	88
$CH_3(CH_2)_{10} \cdot OOH$	Окисление три-(н-улацели)-борана перекисью водорода с последующим гидролизом	47,3	—	55-59 (0,001)	—	1,4415	42
$CH_3(CH_2)_{11} \cdot OOH$	О-(Додецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	55,8	12-13	—	—	—	120
$Cl_3(CH_2)_6C(CH_3)_2$ OOH	2-Метилгектанол-2, 27-30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	—	—	59 (0,03)	0,877	1,4400	76
$CH_3(CH_2)_2 \cdot OOH$	О-(Тетрадецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	42,4	29-30,5	—	—	—	120
$CH_3(CH_2)_{11}C(CH_3)_2$ OOH	2-Метилтетрадеканол-2, 90%-ная H_2O_2 , конд. H_2SO_4	16	13-14	—	0,878	1,4474	131
$Cl_3(CH_2)_{12} \cdot OOH$	О-(Гексадецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	31	42-44	—	—	—	120
$CH_3(Cl)_2 \cdot OOH$	О-(Октадецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	8,9	49-50	—	—	—	120

Непредельный ряд

$CH_2=CHCl_3 \cdot OOH$	О-Адамметансульфонат, H_2O_2 , KOH, CH_3OH	—	—	—	—	1,4203	31
$CH_2CH=CHCH_2 \cdot OOH$	Окисление аллиламина хлоридом с последующим гидролизом	50	—	—	—	—	63
$CH_2CH=CHCH_2 \cdot OOH$	Окисление бутен-2-ил-1-дицибро- мада с последующим гидролизом	40	—	40 (16)	0,9446	1,4285	412

Гидроперекиси	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристики гидроперекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
<chem>(CH3)3CCSCH3-OOH</chem> <chem>CC(C)(C)SC(=O)O</chem>	2,3,3-Триметилбутен-1, H_2O_2 , N-бромсукцинимид, CH_3OH	65	—	48—49 (5)	—	1,4464	33
<chem>(CH3)3COCH=O-OOH</chem> <chem>CC(C)(C)C=O</chem>	2,4,4-Триметилпентен-2, H_2O_2 , N-бромсукцинимид, CH_3OH	35	—	58,5—59,5 (5)	—	1,4523	33
<chem>(CH3)3COCH2C=O-OOH</chem> <chem>CC(C)(C)CC=O</chem>	2,4,4-Триметилпентен-1, H_2O_2 , N-бромсукцинимид, CH_3OH	50	—	58,5—59,5 (5)	—	1,4482	33
<chem>HC#CC(CH3)2-OOH</chem> <chem>CC(C)C#C</chem>	3-Метилбутин-1-ол-3, 50%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	69	—	42 (17)	0,964 (d_4^{20})	1,4295 (n_D^{20})	4
<chem>HC#CC(CH3)C6H4-OOH</chem> <chem>CC(C)C#C</chem>	3-Метил-3-оксипентин-1, 50%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	94	—	38—40 (5)	0,9547 (d_4^{20})	1,4349 (n_D^{20})	4
<chem>CH2=CHC#CC(CH3)2-OOH</chem> <chem>CC(C)C#C</chem>	5-Метилгексен-1-ин-3-ол-3, 40%-ная H_2O_2 , 93%-ная H_2SO_4	25—30	118 (разл.)	33 (0,05)	0,965	1,4780	37
<chem>CH2=CHC#CC(CH3)C6H4-OOH</chem> <chem>CC(C)C#C</chem>	5-Метилгексен-1-ин-3-ол-5, 40%-ная H_2O_2 , 93%-ная H_2SO_4	25—30	112 (разл.)	43 (0,05)	0,966	1,4818	30

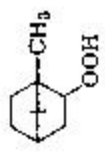
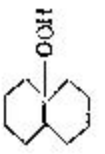
Алициклические

<chem>C1CCC1-OOH</chem>	О-Циклопентилметансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , KOH, CH_3OH	21	—	46—47 (4)	1,026 (d_4^{20})	1,4533	29
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Циклопентилбромид, 90%-ная H_2O_2	19	—	—	—	—	34
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление метилциклопентана	—	—	26—28 (0,25) 73 (19)	—	1,4526	70
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление пропилциклопентана	—	—	34,5 (0,003)	0,9581	1,4560	62
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Циклогексанол, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	—	45 (5)	—	1,4610	18
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Три(циклогексил)-боран, H_2O_2	53,4	—	57 (1,2) 29 (0,03)	—	1,4622 1,4645	42 75
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление циклогексанола-1, окисление циклогексанола-1, хлорида с последующим гидролизом	52—66	—	42—43 (0,1)	1,022 1,019	1,4645 (n_D^{20})	37, 38
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление циклогексана	—	—	40—42 (0,5—1)	—	1,4655	74
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление циклогексана	—	—	25—30 (1)	1,0038	1,4900	73
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Метилциклогексанол-1, 27%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	~60	81—82	—	—	—	2
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Метилциклогексанол-1, 41,5%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	—	60—62 (1,5) 87—88 (12)	—	—	7
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление метилциклогексана	—	—	53 (0,1) 38 (0,03) 73,5 (19)	0,9961 1,005	1,4692 1,4652 1,4626	61 75 70
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление этилциклогексана	—	8	48—52 (0,5—1) 34 (0,01) 39 (0,01)	—	1,4643	74
<chem>C1CCC(C1)OOH</chem>	Окисление этилциклогексана	—	—	—	0,9907 0,986	1,4678 1,4667	82 75

Продолжение табл. 1.1

Гидропероксид	Исходные реагенты	Выход гидропероксида, %	Характеристики гидропероксида					Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}		
	Окисление 1,4-диметилциклогексана	—	—	24—26 (0,01) 49—50 (0,05)	— 0,9678	1,4590 1,4614	89 90	
	Окисление 4-метилциклогексана	50	55	—	—	—	421	
	Окисление 1,6-диметилциклогексана	—	—	53 (0,063)	0,9750	1,4853	97	
	Окисление изопропилциклогексана	—	—	61 (0,01)	0,979	1,4757	75	
	Окисление n-метилциклогексана	—	—	—	—	—	333, 387, 396, 397	
	Окисление трет-бутилциклогексана	—	—	61 (0,01)	0,979	1,4757	15	
	Окисление 2,4-диметилциклогексана	35	81	—	—	—	421	
	Окисление 4-этилциклогексана	65	120 (разл.)	—	1,035	1,5145	80	
	Окисление 4-пропилциклогексана	—	—	—	—	—	—	

	Окисление 1-метил-4-трет-бутилциклогексана	—	77—79	78—86 (0,03)	—	—	86
	Окисление 4-изопропилциклогексана	40	116	—	—	—	421
	Окисление 4-бутилциклогексана	30	90	—	—	—	421
	Окисление 2-циклогексил-4-трет-бутилциклогексана	12	21—23	—	0,868	1,4715	131
	Окисление 2-циклогексил-4-трет-бутилциклогексана	43	—	48—49 (1-10-4)	—	1,4830	42
	Окисление 2-циклогексил-4-трет-бутилциклогексана	58	27—38	—	—	—	42
	Окисление 2-циклогексил-4-трет-бутилциклогексана	—	—	—	1,016	1,4921	75
	Окисление 2-циклогексил-4-трет-бутилциклогексана	—	—	65 (0,01)	1,021	1,4884	49, 162, 380, 393

Материал	Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристичные гидроперекиси			Литература
				т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	
 		Окисление борнамагния хлорида с последующим гидролизом	90	109—115	—	—	88, 99
		лидокс-Деквалол-9, 92,5%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	94—95	—	—	7
		Окисление декалина	—	94—96	103 (1,2)	1,15	7, 88, 113, 114, 115, 116

Арилодержащие
Прямые бензолы

$C_6H_5CH_2OOH$	Бензилхлорид, 87%-ная H_2O_2 , ацетат ртути (II)	37	—	—	—	—	34
$n-C_7H_7CH_2CH_2OOH$	Окисление трибензилборана перекисью водорода с последующим гидролизом	30	—	54,5 (0,3)	—	1,5380	42
$n-C_7H_7CH_2CH_2OOH$	Окисление толуола	—	82	50—51 (0,01)	—	—	77, 79, 79, 87, 88, 89
$n-C_7H_7CH_2CH_2OOH$	Окисление бензилмагния хлорида с последующим гидролизом	30	—	56 (0,01)	1,0840	1,5382	86
$n-C_7H_7CH_2CH_2OOH$	Окисление о-ксилола	37	—	48 (0,001)	1,0734	1,5310	86
$n-C_7H_7CH_2CH_2OOH$	Окисление м-ксилола	—	—	58 (0,01)	1,0723	1,5332	86

$C_6H_5CHCH_3$ OOH	1-Фенилэтанол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~90	—	48 (0,5)	—	1,5250	12
	1-Фенилэтанол, 85—90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	—	48 (0,01)	—	1,5250	85
	1-Этокс-1-фенилэтанол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~20	—	—	—	—	12
	Окисление этилбензола	—	—	50 (0,01)	1,0740	1,5266	20
	Окисление три-(1-фенилэтил)-борана перекисью кислотой с последующим гидролизом	—	—	45 (0,05)	1,075	1,5268	86
	Окисление три-(1-фенилэтил)-борана перекисью кислотой с последующим гидролизом	—	—	51 (0,05)	1,072	1,5322	87
	Окисление смеси о-, м- и п-этилтолуолов	38	—	55 (1,10—)	—	1,5290	42
$C_6H_5CHCH_2CH_2$ OOH	Стирол, 98%-ная H_2O_2 , 1,3-дибром-5,5-диметилдигидрофта	55	—	—	—	—	420
$CH_3C_6H_4CH_2CH_2$ OOH	Окисление смеси о-, м- и п-этилтолуолов	—	—	75—78 (0,5)	—	—	96
$C_6H_5C(CH_3)CH_2$ OOH	1-Фенилпропанол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	70	—	53—54 (0,001)	1,0412	1,5260	62
$C_6H_5C(CH_3)_2$ OOH	2-Хлор-2-фенилпропанол, 86%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	93	—	49,5—51 (0,01)	—	—	36
$C_6H_5C(CH_3)_2$ OOH	2-Фенилпропанол-2, 87%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	94	—	43—44 (0,005)	1,0845	—	7, 96
	Окисление изопропилбензола (кумол)	—	—	—	—	—	29, 123, 164, 165, 347, 348, 42
	Окисление три-(изопропилфенил)-борана H_2O_2 с последующим гидролизом	53	—	55 (0,001)	—	1,5241	—
$n-C_7H_7C(CH_3)_2$ OOH	Окисление п-хлоризопропилбензола	—	—	85 (0,4)	1,1929	1,5389	95

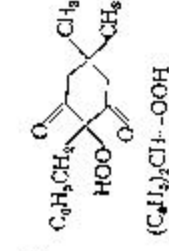
Гидроперекиси	Исходные вещества	Цикл гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси				Литература
			т. пл., °C	т. затв., °C	d_{40}^{20}	n_D^{20}	
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})_2\text{OOH}$	2-(4-бромфенил)пропанол-2; 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Окисление <i>m</i> -броманизолнитрильной соля	—	44	—	—	—	18
$p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	—	—	—	—	95
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -нитрометилпропилоксида	—	56	—	—	—	95
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	40	—	—	—	93, 94
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	—	—	—	—	410
$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление 2,4,6-трихлорбензил-масляной кислоты с последующим гидролизом	30	86—89	—	—	—	107
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	—	60—61 (0,01)	—	1,5246	89
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	—	23—29 (0,01)	—	1,4672 1,5231 (n_D^{20})	89 109
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})_2\text{OOH}$	2-(<i>p</i> -Метилфенил)-пропанол-2; 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Окисление <i>p</i> -хлорметилпропилоксида	—	—	61—65 (0,01) 38 (0,001)	—	1,5271 (n_D^{20}) 1,5193	18 108—112

$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})_2\text{OOH}$	Окисление <i>p</i> -(<i>tert</i> -бутил)-толуола	—	—	73—75 (0,03)	—	1,5200	113
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OOH}$	1-Фенилэтанол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Окисление <i>n</i> -бутилпропилоксида	52	—	62 (0,001)	1,023	1,5128	62
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{OOH}$	2-Фенилпропанол, H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Кислый 1-метил-1-этилпропилоксида, 90%-ная H_2O_2 , NaHCO_3 Окисление <i>н</i> -бутилпропилоксида	—	—	60 (0,01) 72 (0,01) 72—73 (0,02) 49 (0,006) 83—84 (2) 55—58,5 (0,01)	—	1,5230 1,5210 1,5224 1,0431 1,0484 —	13 18 13 88 105 106
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{OOH}$	1-Фенил-2-метилпропанол-2, 98%-ная H_2O_2 , H_2SO_4 Окисление <i>n</i> -этилпропилоксида	76	44,2 45,2	—	—	—	437
$p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>m</i> -динитропропилоксида	—	—	—	1,030 (d_4^{20})	1,5433 (n_D^{20})	172
$p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>m</i> -динитропропилоксида	—	—	—	—	1,5130	122
$p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>m</i> -динитропропилоксида	—	29,8—30,5 29,8 30,5	—	—	—	121 122
$p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление <i>m</i> -динитропропилоксида	—	71,4—72,4	—	—	—	122

Гидролизимась	Исходные реагенты	Выход гидролизимась, %	Характеристики гидролизимась			
			т. тал., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$n\text{-(Cl)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{Cl})_2$ 	Окисление n -дифенилпропиленкарбоната	—	93,3—93,9	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление n -(метил-бутил)-изо-пропиленкарбоната	—	61—62	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 	2-Фенилтетрагидро-2, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	50	34	—	0,920	1,4902
$3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ 	Окисление 1,3,5-три-(метил-бутил)-бензола	—	—	—	0,9506 (d_4^{20}) 0,843 (d_4^{25})	1,5086 (n_D^{25}) 1,805 (n_D^{25})

Ароматодержатели индоловые с кумириновыми, ядами

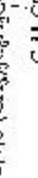
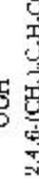
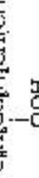
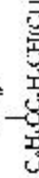
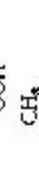
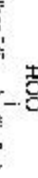
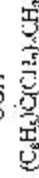
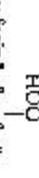
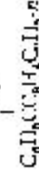
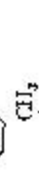
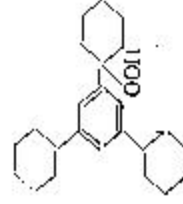
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 	1-Фенилпропиленкарбонат, 80%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ Окисление фенилпропиленкарбоната	75	80	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 	Окисление 1-фенилпропиленкарбоната	—	58—59	70—80 (1,10—1)	1,105	1,5465
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 	Окисление 1-фенилпропиленкарбоната	80	116—117	—	—	—



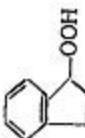
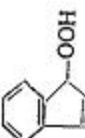
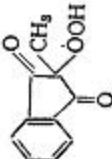
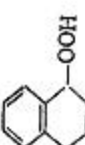

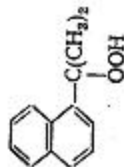
$n\text{-(Cl)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{Cl})_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	70	119	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Дифенилпропиленкарбонат, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Бис-(дифенилпропиленкарбонат) эфир, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 Кислотный дифенилпропиленкарбонат, 80%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~60 80—90 ~63 ~30	50—52 40—51 46,5—47 50—52	—	—	—
$n\text{-(Cl)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{Cl})_2$ 	Фенокси-бензилпропиленкарбонат, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	51	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	80—90	48—51,5	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	80—90	38,5—40,5	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	80—90	56—58	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	80—90	62—63,5	—	—	—
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Окисление 4-бензилпропиленкарбоната в бензоле, ацетилацетонат меди (II), HCl	80—90	—	—	—	—

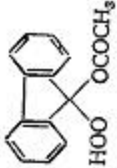
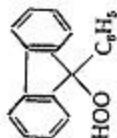
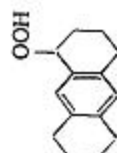
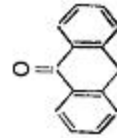
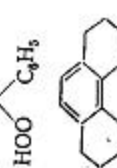
Продолжение табл. 1.1

Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	Литература
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OOH}$	n -Метилбензилгидроперекись, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	80—90	50,5—52	—	—	419
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OOH}$	1,1-Дифенилэтан, 50%-ная H_2O_2 , уксусная кислота, H_2SO_4 , AlCl_3	62,5	83—84	—	—	487
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление 1,1-дифенилэтана	—	82—86	—	—	58, 126, 127
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OOH}$	Окисление 1-фенил-1-(n -толил)-этана	—	—	—	1,123	132
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{OOH}$	1,1-Дифенилпропанол-1, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	—	79,0—79,5	—	—	129
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{OOH}$	1,1-Дифенилпропанол-1, 50%-ная H_2O_2 , уксусная кислота, H_2SO_4 , SnCl_4	86	79—79,5	—	—	437
$\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	Окисление 1,1-дифенилпропана	—	80	—	—	126, 130
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{HC}_2\text{H}_5)\text{OOH}$	Окисление 1-фенил-1-(n -этил)-бутифенил)-этана	—	47—47,5	—	—	132
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—OOH}$	Фенилтрифенилкарбинол, 90%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	~100	162,5—163	—	—	19
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—OOH}$	Трифенилметилкарбинол, 91,5%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	135	—	—	7

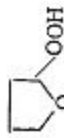
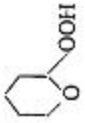
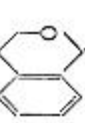
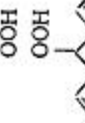
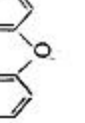



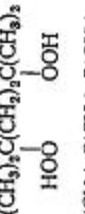


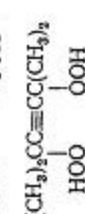

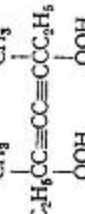

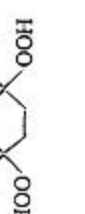



Продолжение табл. 1.

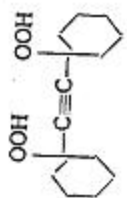
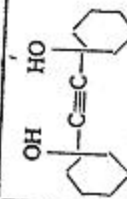


Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси		Литература		
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
<i>Арилодержущие многоатомные, с конденсированными ядрами</i>							
	Фотоокисление нилана	—	—	74—75 (0,04)	1,1506	1,5621	92
	Окисление три-(инденил)-борана перекисью кислотой с последующим гидролизом	47,3	—	61 (1·10 ⁻⁴)	—	1,5620	42
	Окисление метилданаона в бензоле	60	65	—	—	—	421
	α-Тетрапол, 90%-ная H ₂ O ₂ , муравьиная кислота Кислотный 1-тетрагидроафтилат (или 1-тетрагидроафтилацетат), 90%-ная H ₂ O ₂ , NaHCO ₃	—	56	—	—	—	12
	Окисление тетралина	—	55—56	—	—	—	12, 14, 60, 74, 88, 98—102, 415
	Окисление β-изопропилафталина в присутствии резината марганца	—	66	—	—	—	

	Окисление 9-ацетилфурена	98	123—124 (разл.)	—	—	—
	9-Фенилфурен-9, 90%-ная H ₂ O ₂ , конц. H ₂ SO ₄	—	53—55	—	—	—
	Окисление октагидроантрацена	—	88	—	—	—
	9-Фенил-9-хлорантрон-10, 80%-ная H ₂ O ₂ , ацетон Окисление фенилантранола	60 80	180—181 180—181	—	—	—
	Окисление декагидропирена	—	—	140 (0,05)	1,5915	—

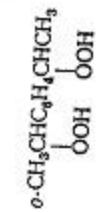
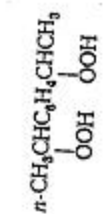
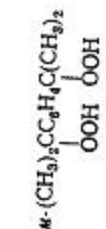
Продолжение табл. 1

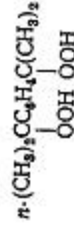
Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси	Литература			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
Гетероциклический ряд							
	Окисление тетрагидрофурана	—	—	—	—	1,6933	66, 67
	2,3-Дигидропиран, 50%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	20	—	58—59 (3)	—	1,1136 (n_D^{20})	19
	1-Оксинизохроман, H_2O_2 , H_2SO_4	57	67,9—69,5	—	—	—	21
	1-Этоксинизохроман, H_2O_2 , H_3PO_4	47	68—69,5	—	—	—	21
	1-Хлоринизохроман, H_2O_2 , диэтиловый эфир	37	58—62	—	—	—	21
	Изохромансульфонат натрия, H_2O_2 , H_2SO_4	57	69	—	—	—	21
	Ксантидрол, H_2O_2	~80	123—124	—	—	—	13
Дигидроперекиси алифатические							
	Окисление 2,4-диметилпентана	—	—	—	—	—	136
	2,5-Диметилгександиол-2,5, 75%-ная H_2O_2	80	104—105	—	—	—	7, 137
	Окисление 2,5-диметилгексана	—	106,5	—	—	—	136, 390
	2,7-Диметилгександиол-2,7, 75%-ная H_2O_2	—	66	—	—	—	7
	Окисление 2,5-диметилгексана-3	—	—	28—29 (0,05)	—	—	89
	Гексадин-2,4-диол-1,6, 48%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	30	—	—	—	—	5
	2,5-Диметилгексин-3-диол-2,5, 50%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	82	107—109 (разл.)	—	—	—	4
	2,7-Диметилгексин-3,5-диол-2,7, 48%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	89	95—96,5	—	—	—	5
	3,8-Диметилдекадин-4,6-диол-3,8, 48%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	91	44—45,5	—	—	—	5
Алициклические							
	Окисление 1,4-диметилциклогексана	—	139—142 (чист-) 145 (транс-)	—	—	—	89

Продолжение табл. 1.1

Гидроперекись	Исходные реагенты	Выход гидроперекиси, %	Характеристика гидроперекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	 50%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	79	95 (разл.)	—	—	—	4
	 48%-ная H_2O_2 , 95,5%-ная H_2SO_4	81	96—97 (разл.)	—	—	—	5

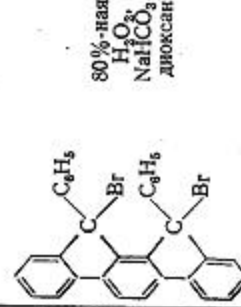
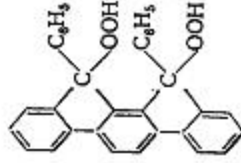
Арилсодержащие

	Окисление o-динитробензола	—	—	—	—	—	89
	Окисление p-диэтилбензола	—	—	—	—	—	89
	Окисление m-динпропилбензола	—	63,4—64,4	—	—	—	122

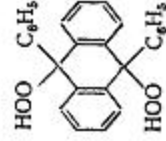


n-Дп-(оксипропил)-бензол,
 H_2O_2 , $HClO_4$
Окисление n-динпропилбензола

60	140—141	—	—	—	—	18
—	151	—	—	—	—	122
—	147,5—148	—	—	—	—	121
—	234—236	—	—	—	—	138



80%-ная
 H_2O_2 ,
 $NaHCO_3$,
диоксан



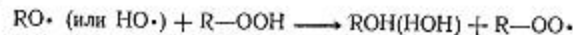
9,10-Дифенил-9,10-дихлорантрацен, H_2O_2

—	240	—	—	—	—	35
---	-----	---	---	---	---	----

Таблица 1.2. Некатализируемое жидкофазное автоокисление углеводородов в стеклянных реакторах
(звездочкой отмечены пересчитанные величины)

Углеводород	Температура окисления, °C	Доля (глубина) окисления исходного углеводорода, мол. %	Время окисления до данной глубины превращения, ч	Селективность окисления, моль ROOH / моль погл. O ₂	Литература
Изобутан (сжиженный)	125 (стальной реактор)	31	8	89	43
n-Бутан (сжиженный)	145	2,5*	20	65*	44
2,5-Диметилгексан	115—120	6—8*	—	83* (выход моно- и дигидроперекисей 2:1)	46
n-Декан	140	5	2	60*	45
Гептен-2	65	5,3*	—	78,3	50
Гептен-3	60	4,75*	—	84,8	50
Октен-1	75	1,93	—	70	50
2-Метилнонен-1	75	1,3*	—	42,5	50
Циклогексан	155	12	2,3	50—60*	47
(—)-α-Пинан	110	3	0,58	100	49
	110	62	6,7	71	49
Циклодекан	150	60	3	25—30*	48
Циклогексен	55	3,68*	—	95	50
	35—40	12*	170	80	51
1-Метилциклогексен	35	35*	5,5	60	52
1-Циклопентилпентен-1	60	11,3*	—	71	53
Толуол	90	0,05	—	62,2	54
Этилбензол	90	0,7	—	83,9	54
Кумол	90	30	—	95*	55
	90	2,6	—	97,5	54
Фенилциклопентан	90	2,1	—	92	54
Фенилциклогексан	115	8,3*	11	99,5	56
	130	7,4*	6	65	56
	130	2,2*	6	79	57
n-(трет-Бутил)-кумол	90	26	—	92,2	54
1,1-Дифенилэтан	65	28,5	360	60—70	58
Индан	90	3,1	—	~100	54
Тетралин	90	8,5	—	92,2	54

удельный вес начинает приобретать и индуцированное разложение^{407, 431}.

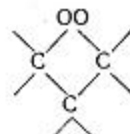


Термический распад гидроперекиси изучен в газовой^{148, 319—322} и, особенно подробно, в жидкой фазе. При пиролизе в газовой фазе протекают одновременно гомогенная и гетерогенная реакции. В табл. 1.3 сопоставлены значения энергии активации и аррениусовские факторы A при гомогенном и гетерогенном разложении алкилгидроперекисей.

Таблица 1.3. Кинетические характеристики термического распада ряда алкилгидроперекисей R—OOH в газовой фазе³²⁰

R	E _{акт} , ккал/моль		lg A, сек ⁻¹	
	гомоген.	гетероген.	гомоген.	гетероген.
CH ₃	32	—	11	—
C ₂ H ₅	37,7	18	13,4	6
(CH ₃) ₂ CH	40,0	17	15,2	6
(CH ₃) ₃ C	37,8	25	13,7	8

Разложение дигидроперекисей с достаточно удаленными друг от друга гидроперекисными группировками в молекуле протекает аналогично распаду моногидроперекисей; при сближении этих группировок распад сопровождается, кроме того, образованием H₂O₂ и в случае β-дигидропероксипроизводных—соединений, содержащих группировку⁴²³

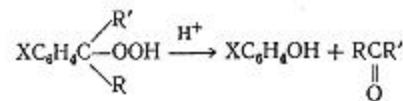


Значения константы скорости первого порядка k₁, а также энергии активации термического разложения гидроперекисей в растворе приведены в табл. 1.4.

С β-циклодекстрином гидроперекиси образуют соединения включения, которые обладают значительно более высокой термостойкостью, чем исходные гидроперекиси⁴⁶⁴.

3. Каталитическое разложение

Под действием сильных минеральных кислот алкилароматические гидроперекиси распадаются на фенолы и карбонильные соединения



Получение фенола и ацетона из кумилгидроперекиси по этой реакции осуществлено в крупнотоннажном промышленном масштабе^{123, 164—166}.

Тепловой эффект реакции в среде фенола и ацетона составляет 56,7±1,4 ккал/моль¹⁶³. Скорость кислотного разложения кумилгидроперекиси в смеси фенола и ацетона линейно зависит от концентрации гидроперекиси и, в определенных пределах, от концентрации серной кислоты^{164, 184, 195}. Аналогичная зависимость наблюдалась при раз-

Таблица 1.4. Кинетические данные термического распада гидроперекисей в растворе

Гидроперекись	Растворитель	Температура распада, °C	Начальная концентрация гидроперекиси, моль/л	$k_1 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	Энергия активации, ккал/моль	Литература
Алифатические гидроперекиси						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OOH}$	—	100	—	19	14,7	146
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{—OOH}$	—	100	1,526	0,6	—	147
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—OOH}$	—	86	—	0,8	—	147
$(\text{CH}_3)_3\text{C—OOH}$	—	86	—	2,4	—	147
α -Метилстирол	—	100	0,1	2,39	17,9	58
n-Октан	—	150	0,173	0,93	39	148
Бензол	—	154,5	0,033—0,05	0,429	40,8	149
Вода	—	130	0,05	0,135	34	150
Ароматические углеводороды	—	—	—	—	—	—
Бензол	—	139,6	0,01—0,02	$k_1 = 10^{16} \cdot 1 \cdot e^{-\frac{43000}{RT}}$	—	407
Белое медицинское масло	—	150	0,006	1,11	39	153
Белое медицинское масло	—	150	0,006	9,3	26,9	157
n-Декан	—	—	—	9,3	26,9	157
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{—OOH}$	—	—	—	$k_1 = 0,8 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{31700}{RT}}$	—	163
Ациклические гидроперекиси						
Циклогексан	—	150	0,025	3,2	34	152
Арилысодержащие гидроперекиси						
Дифениловый эфир	—	95	0,87	2,7	—	151
Изохроман	—	95	0,875	2,01	—	151
Циклогексен	—	55	<0,01	$0,15 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{3100}{RT}}$	—	140
n-Декан	—	—	0,33	$k_1 = 4 \cdot 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{3100}{RT}}$	—	422
Диметилциклогексан	—	—	—	$k_1 = 1,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{32800}{RT}}$	—	154
Диметилциклогексан	—	—	—	$k_1 = 1,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{32800}{RT}}$	—	45, 158
n-Ментан	—	130	25 (%)	15	27	387
Бензол	—	130	0,2	1,6	29,6	160
Циклододекан	—	150	—	13,6	26	48
Белое медицинское масло	—	150	0,006	—	—	141
Декалин	—	140	2,5%	2,17	24	156
Декалин	—	130	0,0253	1,4	—	156
o-Дихлорбензол	—	130	0,0027	4,5	32—33	162
Этиленгликоль	—	130	0,0027	16,5	—	—
Арилысодержащие гидроперекиси						
Ксилол	—	110	0,015	24	—	155
Декалин	—	140	2,5 (%)	18	16	156
Белое медицинское масло	—	150	0,06	131	29	157

* Константа скорости радикального распада без учета распада на молекулярные продукты.

Гидроперекись	Растворитель	Температура распада, °C	Начальная концентрация гидроперекиси, моль/л	$k_1 \cdot 10^5$, сек ⁻¹ $\frac{30400}{RT}$	Энергия активации, ккал/моль	Литера- тура
$C_2H_5C(CH_3)_2OOH$	Кумол	140	$k_1 = 2,7 \cdot 10^{12} \cdot e$ (при экстраполяции к нулевой концентрации R-OOH)	$\frac{30400}{RT}$	23,7	59
	Декалин	140	0,1	2,81	15	55
	Бензол	115	2,5 (%)	12,7	30	156
	Аниол	140	0,2	0,041	31	160
	Хлорбензол	140	0,1	0,93	31	55
	Ацетофенон	140	0,1	0,46	31	55
	α -Метилстирол	100	0,1	0,93	31	55
	Ксилол	110	0,015—0,05	1,3	19,2	58
				18,4	—	155
$m-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,05	11,5	—	155
$p-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	α -Метилстирол	100	0,2	12,6	18,5	95
$p-ClC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,05	15	—	155
$p-BrC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	α -Метилстирол	100	0,2	11,7	18,8	95
$p-IC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	α -Метилстирол	100	0,2	11,1	18,8	95
$p-O_2NC_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,05	11	—	155
$o-CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OOH$	α -Метилстирол	100	0,2	4,25	18,7	95
	Ксилол	110	0,015—0,05	11	—	155

$m-CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,05	9,9	—	155
$p-CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,05	38,5	—	155
$C_6H_5CHCH(CH_3)_2OOH$	Бензол	143,9	0,033	0,895	29,2 ($\Delta H_{акт}$)	149
$C_6H_5C(CH_3)_2C_2H_5OOH$	втор-Бутилбензол	110	25 (%)	16,6	—	161
$C_6H_5CH_2C(CH_3)_2OOH$	Бензол	144,2	0,033	0,504	30 ($\Delta H_{акт}$)	149
$(C_6H_5)_2CCH_3OOH$	α -Метилстирол	100	0,125	15,4	20,0	58
$p-C_6H_5C_6H_4C(CH_3)_2OOH$	Ксилол	110	0,015—0,03	32,9	—	155
$(C_6H_5)_3C-OOH$	α -Метилстирол	100	0,1	7,28	18,3	58
	Белое медицинское масло	150	0,006	13,4	29	157
	Декалин	140	2,5 (%)	3,5	22	156
	Тетралин	88—135	<0,75	$k_1 = 2,27 \cdot 10^9 \cdot e$ $\frac{24000}{RT}$	—	101
	Изохроман	95	0,05	5,6	—	151
	Дифениловый эфир	95	0,1482	0,67	—	151

ложении в смесях уксусной кислоты с водой^{173, 196}; в ледяной уксусной кислоте¹⁹⁷ отмечена более сложная зависимость. При переходе от замкнутой системы к проточной кинетические закономерности разложения сохраняются¹⁹⁵.

В водно-спиртовой среде¹⁹⁸, феноло-ацетонной смеси, ацетоне и диоксане¹⁹⁹ константа скорости кислотного распада кумилгидроперекиси связана линейным соотношением с функцией кислотности среды.

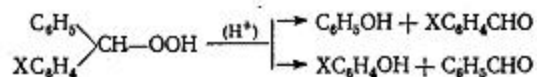
Во многих работах изучалось влияние состава растворителя и различных добавок на кинетику кислотного разложения кумилгидроперекиси^{151, 173, 177, 180, 194, 197-206}.

Аналогично разложению кумилгидроперекиси под действием кислот *n*-нитрокумилгидроперекись разлагается на *n*-нитрофенол и ацетон^{172, 173}, фенилциклогексил-1-гидроперекись — на фенол и циклогексанол^{56, 167, 168}, а дигидроперекиси, полученные из *m*- и *n*-диизопропилбензолов, — на резорцин или гидрохинон и ацетон^{121, 169-171}; скорость кислотного разложения обеих дигидроперекисей в органических растворителях пропорциональна концентрации перекисного соединения^{404, 425}.

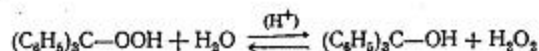
Тетралилгидроперекись^{174, 175} разлагается под действием хлорной кислоты с преимущественным образованием γ -(*o*-оксифенил)-масляного альдегида (в виде альдоля) и небольшого количества тетралона.

Распад α -тетралилгидроперекиси под действием хлорной кислоты в среде уксусной кислоты²⁰⁷ следует уравнению кинетики первого порядка, но при больших концентрациях порядок по гидроперекиси возрастает до второго*.

Монометил- и моноклорзамещенные дифенилметилгидроперекиси ($X = CH_3, Cl$) под действием H_2SO_4 распадаются по реакции^{419, 424}



Кислотный распад трифенилметилгидроперекисей на фенол и бензофенон в присутствии воды сопровождается обратимым гидролизом¹⁷⁶⁻¹⁸⁰:



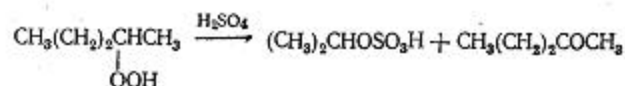
Кумилгидроперекись гидролизуеться по этому пути в существенно меньшей степени¹⁷⁶.

Кинетика кислотного разложения 1,1-дифенилэтил-1-гидроперекиси и трифенилэтилгидроперекиси в присутствии серной кислоты

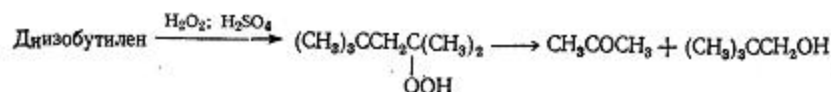
* В метаноле скорость распада гидроперекисей под действием серной кислоты растет в ряду¹⁹⁹: декалилгидроперекись < α -тетралилгидроперекись < кумилгидроперекись, что объясняют различиями в легкости протонизации до иона $R-OOH_2^+$ и склонностью последнего к перегруппировке.

в диоксане описывается кинетическим уравнением первого порядка. При этом изменение скорости разложения гидроперекисей с ростом числа фенильных групп в молекуле проходит через максимум [$C_6H_5C(CH_3)_2OOH < (C_6H_5)_2C(CH_3)OOH > (C_6H_5)_3COOH$]; энергии активации реакции разложения для всех трех соединений различаются мало и равны соответственно 21; 20,2 и 20,3 ккал/моль¹⁷⁷.

В высококонцентрированных растворах серной кислоты первичные и вторичные алкилгидроперекиси подвергаются перегруппировке с миграцией как алкильных групп, так и атомов водорода⁴²⁷. Так, 2-пентилгидроперекись в 98%-ной H_2SO_4 дает смесь изопропилсульфата и пентанона-2:



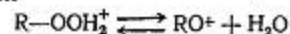
При действии перекиси водорода и серной кислоты на диизобутилен за счет перегруппировки промежуточно образующейся гидроперекиси получаются кетон и спирт⁴²⁸:



Перегруппировки многих *трет*-алкилгидроперекисей протекают в концентрированной серной кислоте высокоселективно. Так, при добавлении гидроперекиси *трет*-бутила к 96%-ной H_2SO_4 образуются с количественным выходом ацетон и метилсульфат⁴²⁷. Обработка 3-метилгексил-3-гидроперекиси 70%-ной H_2SO_4 приводит⁴²⁷ к смеси разнообразных спиртов от C_1 до C_5 .

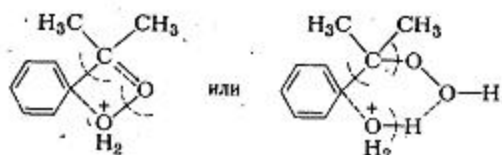
Представления о механизме кислотно-каталитического разложения гидроперекисей в целом сводятся к предложению двухстадийного процесса: (1) образование протонированной гидроперекиси или промежуточного соединения гидроперекиси с кислотой и (2) распад промежуточного соединения.

Образование свободных ионов оксония RO^+ ^{174, 181, 197, 203, 206} или ионов с положительным зарядом на атоме углерода¹⁸⁶, а также протекание стадий, включающих обратимое отщепление воды, в частности, по реакции



отвергнуто опытами с меченой $H_2^{18}O$ ^{10, 177, 199, 209}, которые показали отсутствие обмена кислорода воды растворителя с исходной гидроперекисью или промежуточными продуктами кислотного распада, что одновременно указывает на протекание перегруппировки протонированной гидроперекиси путем синхронного разрыва и образования связей. Сыркин и Моисеев²¹⁰ считают, что это превращение идет

через образование циклических комплексов, например для кумил-гидроперекиси:

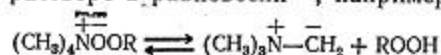


Наряду с минеральными кислотами распад алкилароматических гидроперекисей катализируют различные кислоты Льюиса: FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 ¹⁸¹, катиониты, сульфокислоты, кислые глины¹⁸²⁻¹⁸⁸.

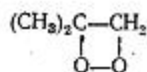
Третичные алкилгидроперекиси относительно устойчивы к действию минеральных кислот, однако под действием BF_3 гидроперекись *трет*-бутила разлагается^{189, 190} с гетеролизом связей C—O и частично O—O уже без нагревания*.

При окислении *транс*-циклогександиола-1,2 перекисью водорода в присутствии серной кислоты получается небольшое количество дигидроперекиси, которая далее подвергается кислотно-каталитическому распаду на янтарную кислоту и ацетальдегид¹⁹².

Под действием щелочей на холоду многие гидроперекиси, особенно *трет*-алкильные и аралкильные, образуют стабильные соли, что широко используют в препаративной практике для выделения и очистки гидроперекисей. Обработка кумил- и *трет*-бутилгидроперекисей порошком KNH_2 в толуоле приводит к образованию с высоким выходом калиевых солей этих гидроперекисей⁴²⁹. Взаимодействие четвертичных аммониевых солей с калиевыми и натриевыми производными гидроперекиси *трет*-бутила приводит к образованию соответствующих аммониевых солей гидроперекиси, которые, вероятно, находятся в равновесии³⁹⁰, например:

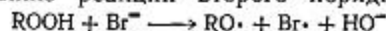


Исследовано щелочное разложение хлор-*трет*-бутилгидроперекиси в водном метаноле; в качестве промежуточной стадии предполагается образование 1,2-диоксизетана^{414, 439}. Недавно была получена циклическая перекись



и родственные ей соединения^{450, 451}; рассчитаны параметры активации термического распада этих соединений⁴³⁹.

трет-Бутилгидроперекись реагирует с бром-анионами по кинетическому уравнению реакции второго порядка

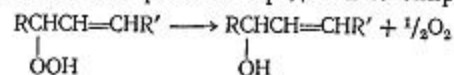


с энергией активации 19,5 ккал/моль⁴³⁰.

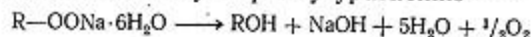
* При кислотном разложении *трет*-бутилгидроперекиси отмечено выделение изобутилена¹⁹¹, а также метанола и ацетона⁴²⁹.

Метилгидроперекись, распадаясь в щелочной среде, образует муравьиную кислоту, метиловый спирт и водород²¹¹, а *втор*-гептилгидроперекись в этих условиях превращается с 75%-ным выходом в гептанон-2⁸². α -Пиненилгидроперекись под действием щелочи также почти целиком превращается в спирт²¹². Гидроперекись *трет*-бутила не подвергалась распаду в заметной степени в щелочной среде при 38,5 °C в течение трех недель²¹³, однако повышение температуры выше указанной приводит к распаду гидроперекиси на спирт и кислород^{207, 348}.

Вторичные непредельные гидроперекиси в присутствии щелочей образуют²¹⁴⁻²¹⁶ главным образом непредельные спирты:



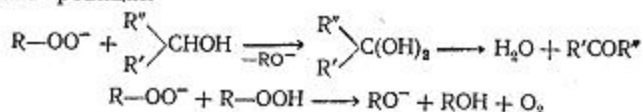
Кумилгидроперекись при обработке щелочью образует выпадающую в осадок соль $\text{R}-\text{OONa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая, как показал М. С. Немцов, далее распадается по суммарному уравнению²¹⁸⁻²²⁰



Щелочное разложение тетралилгидроперекиси и ее дейтеропродукта происходит с кинетическим изотопным эффектом ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$), равным 3,9³⁹⁸, что указывает на лимитирующий характер стадии ионного расщепления O—H-связи в гидроперекиси.

Опыты с меченным по кислороду едким кали показали, что выделяющийся при разложении *трет*-алкил- и аралкилгидроперекисей кислород не обогащен¹⁸⁰О, т. е. OH-группы из щелочи не участвуют непосредственно в образовании O_2 ²²¹.

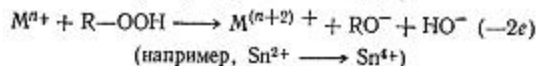
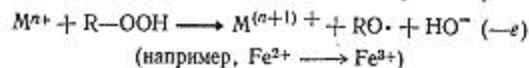
Караш считает²⁰⁷, что щелочной распад ускоряется в присутствии недиссоциированных молекул гидроперекиси и добавок спирта в результате реакций



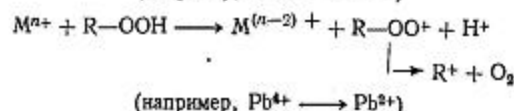
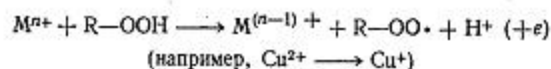
В отличие от нерадикальных механизмов распада гидроперекисей в щелочной среде Караша и Немцова, Денни²²¹ предлагает радикальную схему, включающую образование O_2 при рекомбинации двух пероксидрадикалов.

Под действием ионов металлов переменной валентности гидроперекиси претерпевают разложение по различным путям, которые, следуя²²², можно изобразить следующими схемами:

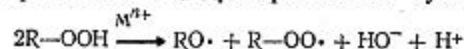
а) реакции с ионами, отдающими электроны (окисляющимися)



б) реакция с ионами, принимающими электрон (восстанавливающимися)



Во многих случаях гидроперекись разлагается под действием обеих форм иона металла и с низшей, и с высшей валентностями. Тогда небольшого количества ионов достаточно, чтобы обеспечить каталитическое разложение гидроперекиси по суммарной реакции



Радикальные продукты распада гидроперекисей $RO\cdot$ и $ROO\cdot$ реагируют с ионами металлов, переводя их в состояние высшей валентности⁴⁵³:



Процесс взаимодействия гидроперекисей с ионами включает стадии образования комплексов молекул гидроперекисей между собой и с ионами, что осложняет кинетическую картину процесса при реакции с ионами кобальта^{223-231, 403, 406}, меди^{229, 232-234, 399б}, свинца⁴³⁵, никеля^{399а}.

Таблица 1.5. Иницирование сополимеризации бутадиена и стирола при +5 °С гидроперекисями, входящими в состав «сахар — железогидроперекисной» окислительно-восстановительной системы²⁴⁰

Моногидроперекись, полученная окислением соединения	Скорость конверсии мономеров, % от исходного содержания за 1 ч	Мольное соотношение гидроперекись : Fe^{2+}
Хлордиизопропилбензола	15,8	0,75
Ди-(<i>трет</i> -бутил)-изопропилбензола*	14,7	1,0
Циклогексилбензола	14,3	0,75
Октагидрофенантрена	13,2	1,0
(<i>трет</i> -Бутил)-изопропилбензола*	13,1	1,0
Триизопропилбензола*	10,2	1,0
Диизопропилбензола*	8,8	0,75
м-Диизопропилбензола	8,6	0,75
2,2,5-Триметилгексана	7,7	0,75
п-Цимола	7,5	1,0
Кумола	5,8	0,75
Метилциклогексана	4,6	0,75
2,3-Диметилбутана	3,3	0,75
втор-Бутилбензола	2,2	0,75

* Взаимная ориентация заместителей в ядре не установлена.

Химия реакций гидроперекисей с ионами металлов переменной валентности подробно рассмотрена в обзорах^{217, 236, 453, 454}, вопросы кинетики — в работах^{139, 236, 237, 278, 279, 406}. (О распаде гидроперекисей под действием окислов металлов переменной валентности — см.⁴⁰⁰)

Реакция гидроперекисей с ионами двухвалентного железа, (стр. 53), протекающая, в основных чертах, по схеме, аналогичной схеме реакции перекиси водорода по Габеру и Вейсу^{237, 239}, легла в основу многих окислительно-восстановительных систем, используемых для иницирования радикальной полимеризации винильных производных, в первую очередь при производстве синтетических каучуков²⁴⁰⁻²⁴². Составлены довольно сложные рецепты таких окислительно-восстановительных систем, включающих в свой состав амины, сахара, комплексообразователи, эмульгаторы и другие добавки. В табл. 1.5²⁴⁰ и 1.6²⁴³ приведены характеристики иницирующей способности различных гидроперекисей.

Таблица 1.6. Сополимеризация бутадиена со стиролом в смеси по рецепту СК-30А при +5 °С²⁴³

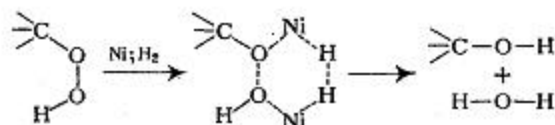
Гидроперекись, полученная из углеводорода	Скорость полимеризации, % ч	Относительная скорость полимеризации
п-Изопропилциклогексилбензола	11,0	2,04
1,1-Дифенилэтана	10,7	2,0
Циклогексилбензола	10,6	1,97
1,3,5-Триизопропилбензола	8,0	1,48
п-Диизопропилбензола	7,2	1,33
п-Изопропил- <i>трет</i> -бутилбензола	6,9	1,28
1-Фенил-1-(п-этилфенил)-этана	6,7	1,24
1,4-Ди-(изопропил)-2-хлорбензола	6,0	1,11
Кумола	5,4	1 (эталон)
п-Изопропил-втор-бутилбензола	5,3	0,98
п-Ди-(втор-бутил)-бензола	2,8	0,50

4. Реакции гидроперекисей

Гидрирование. Восстановление водородом превращает гидроперекиси в спирты²⁴⁴⁻²⁴⁶:



Согласно Баландину, гидрирование перекисей на никеле осуществляется по дублетной схеме³⁹¹.



Теплота образования и теплота распада такого мультиплетного комплекса, исходя из средних энергий связи, равны соответственно 55,8 и 14,2 ккал/моль²⁴⁵.

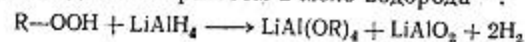
В табл. 1.7 приведены данные, характеризующие гидрирование различных перекисных соединений^{244, 245}.

Таблица 1.7. Гидрирование перекисных соединений на никель-алюминиевом катализаторе при 5–30 °C^{244, 245}

При нулевом кинетическом порядке реакции константа скорости гидрирования имеет размерность мл/мин (данные помечены звездочкой), при первом кинетическом порядке — размерность мин⁻¹ (данные помечены двумя звездочками)

Перекисное соединение	Применяемый растворитель	Кинетический порядок реакции по перекисному соединению	Константа скорости гидрирования (при 20 °C на 1 г катализатора)	Кажущаяся энергия активации, ккал/моль
Кумилгидроперекись	Этанол	Нулевой	25,3*	5,0
α-Тетрагидроперекись	Бензол	Нулевой	5,5*	—
3-Метилбутин-1-илгидроперекись	Этанол	Нулевой	22,8*	5,5
Циклогексенгидроперекись	Этанол	Нулевой	6,4*	5,0
Этилкумилперекись	Этанол	Нулевой	29*	5,4
Перекись бензола	Бензол	Первый	(при 25 °C) 0,35**	6,5
Перекись <i>n</i> -нитробензола	Толуол	Первый	(при 25 °C) 0,20**	9,8
Ди-(<i>трет</i> -бутил)-перекись	Этанол	Не гидрируется	—	—
<i>трет</i> -Бутилпербензоат	Этанол	Первый	0,32**	9,4

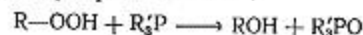
Восстановление гидридами металлов. С помощью LiAlH₄ удалось осуществить с хорошими выходами восстановление гидроперекисей до соответствующих спиртов; так, были восстановлены тетрагидроперекись²⁵¹, циклогексен-2-ил-1-гидроперекись²⁵¹, кумилгидроперекись^{249, 252} и 8-гидропероксид-*n*-цимол²⁵². Аналогично реагируют с LiAlH₄ и другие перекисные производные^{247–252} (см. например гл. 2). Диацилперекиси и перекиси восстанавливаются с выделением 1 моль водорода на моль перекиси, гидроперекиси выделяют при этом 2 моль водорода²⁴⁸:



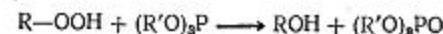
Гидроперекиси можно восстанавливать и с помощью боргидрида натрия²⁵³. Действие гидрида натрия не вызывает восстановления гидропероксигруппы; идет лишь замещение водорода²⁵⁴:



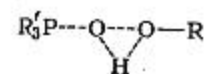
Реакции с соединениями фосфора. Гидроперекиси при комнатной температуре легко и с выделением тепла реагируют с триалкилфосфинами^{255, 256}:



Аналогичная быстрая экзотермическая реакция идет и с триалкилфосфитами^{257, 258}:



Полагают²⁵⁹, что при такой реакции происходит нуклеофильная атака фосфором на более удаленный от углерода кислородный атом гидроперекиси с образованием ионной пары типа $[R'_3P^+O^--OR]$, которая далее с переносом протона уже превращается в продукты, или образуется переходное состояние типа



из которого конечные продукты возникают за счет переноса атома водорода.

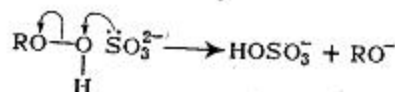
Атака по β-кислородному атому R—OOH подтверждается полным сохранением конфигурации при восстановлении трифенилфосфинном оптически активной 1-фенилэтилгидроперекиси⁶². Восстановление кумилгидроперекиси трифенилфосфином и 9-декаилгидроперекиси трибутилфосфином в присутствии H₂¹⁸O приводит к спиртам, не обогащенным изотопом кислорода, т. е. свободные гидроксильные ионы в растворе не возникают.

В случае реакции с фосфитами предполагают аналогичные механизмы процесса^{257–260}, однако явление хемилюминесценции, наблюдаемое при взаимодействии гидроперекиси с фосфитами^{402, 476}, а также гибель введенных в такую систему стабильных иминоксильных радикалов^{477, 478} указывают на наличие радикальных путей реакции фосфита с гидроперекисью. Низкий выход радикалов в объем (~10⁻⁴), несмотря на возможность объяснения этого протеканием процесса главным образом по молекулярному или ионному механизмам, считается⁴⁷⁹ не противоречащим преобладанию скрыто-радикального пути реакции.

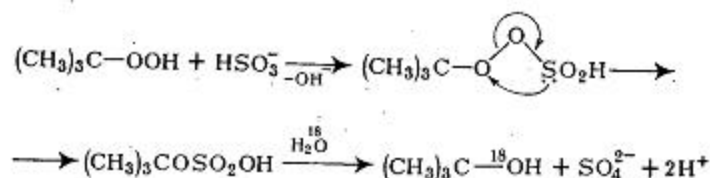
Гидроперекись *трет*-бутила, реагируя с диалкилхлорфосфитами в присутствии пиридина^{263, 465} или водной щелочи⁴⁶⁶ или (что обеспечивает наибольший выход) в виде калиевой соли⁴⁵⁷, образует диалкил-*трет*-бутилпероксифосфаты (RO)₂PO—OO—C(CH₃)₃, химия которых привлекает в последнее время все возрастающее внимание^{458–460}.

Реакции с соединениями серы и селена. Сульфит натрия восстанавливает гидроперекиси^{62, 123, 261, 262, 265}, направление реакции существенно зависит от pH среды. Ряд оптически активных гидроперекисей восстановлен водным сульфитом натрия (pH 9,5) до спиртов с сохранением конфигурации⁹. Гидроперекиси *трет*-бутила, 1-фенилэтила и кумила восстановлены в этих условиях в H₂¹⁸O до спиртов, не обогащенных изотопом кислорода. Эти системы не катализировали полимеризацию акрилонит-

рила, что согласуется с гетеролитическим механизмом восстановления²⁶⁴.



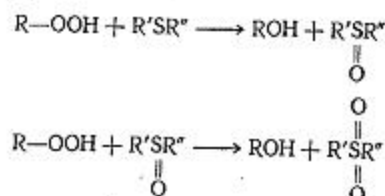
Наряду с этим раствор NaHSO_3 в воде ($\text{pH} \sim 5$), обогащенной ^{18}O , восстанавливает гидроперекись *трет*-бутила до спирта, обогащенного ^{18}O на половину от степени обогащения растворителя, т. е. частично процесс, вероятно, осуществляется²⁶⁴ через внутримолекулярную перегруппировку*:



Помимо иона SO_4^{2-} и трет-бутилсульфата при восстановлении трет-бутилгидроперекиси образуется полисульфоновая кислота, выход которой растет с понижением pH и ростом температуры²⁰⁵.

При низких значениях pH (до 1) данная система эффективно индуцирует полимеризацию акрилонитрила, т. е. идет гомолитический распад гидроперекиси.²⁶⁴

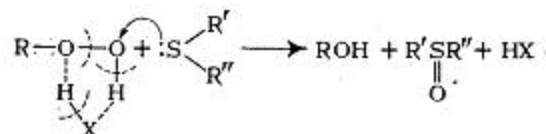
Сульфиды и сульфоксиды также восстанавливают гидроперекиси до спиртов²⁶⁷⁻²⁷⁰:



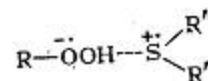
Реакция ускоряется добавками в раствор соединений, содержащих водородные атомы, способные к образованию водородных связей, а также добавками кислот¹⁸¹. Восстановление сульфидов гидроперекисей включает атаку нуклеофильной молекулы сульфида по крайнему перекисному кислороду, аналогично реакции перхлорат и перекиси водорода с сульфидами²⁷¹ (см. также гл. 6), и идет, вероятно, через образование циклического промежуточного

* В неводной среде аралкилгидроперекиси при действии SO_2 разлагаются на фенолы и кетоны; кумилгидроперекись — на фенол и ацетон, алифатические гидроперекиси превращаются при этом в диалкилперекиси²⁶³, а алициклические — в кислые алкилсульфаты²⁶⁸.

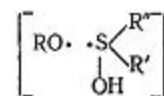
комплекса²¹⁵, включающего в себя, помимо гидроперекиси, молекулу соединения НХ (добавка — растворитель или вторая молекула гидроперекиси, способная к образованию водородных связей):



Показано^{402, 480}, что стабильные азотокисные радикалы при введении их в систему гидроперекись — сульфид гибнут, реагируя с радикальными продуктами реакции, при этом выход радикалов в объем мал ($\sim 10^{-4}$). Авторы предполагают, что аналогично реакции гидроперекиси с фосфитами взаимодействие гидроперекиси с сульфидом идет через образование ион-радикального комплекса.



который в нейтральной среде мономолекулярно распадается в радикальную пару



и далее эта пара в основном диспропорционирует в «клетке» растворителя и в малой степени диссоциирует с выходом радикалов в объем.

Предположение об образовании свободных радикалов при реакции различных гидроперекисей с дибензилсульфидом подтверждается фактом инициирования этими системами полимеризации метилметакрилата⁴⁹¹. Методом ингибиторов обнаружены радикалы и при

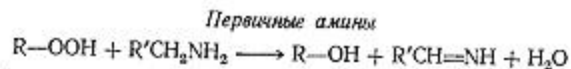
Таблица 1.8. Взаимодействие гидроперекисей с сернистыми соединениями в бензоле²⁷³

Сернистое соединение	Расход гидроперекиси, %	
	тетралигидро- перекиси	метиладиклогенсил- гидроперекиси
	0	0
Ди-(<i>n</i> -нонил)-сульфид	61,7	31,6
Ди-(<i>n</i> -нонил)-дисульфид	15,0	16,7
1-Фенилэтилмеркаптан	73,7	26,5
α -Децилтиофен	0	7,3
Тиофенол	41,1	4,6
β -Тионафтол	27,1	—

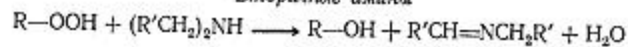
взаимодействии кумилгидроперекиси с меркаптанами²⁹⁷. В табл. 1.8 приведены данные о взаимодействии гидроперекисей с различными сернистыми соединениями.

Селенистые соединения реагируют^{297, 273, 274} с гидроперекисями аналогично сернистым производным; при этом селениды эффективнее действуют на гидроперекиси, чем сульфиды.

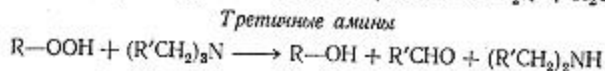
Реакции с азотсодержащими соединениями. Под действием аминов гидроперекиси превращаются в соответствующие спирты²⁷⁵⁻²⁷⁸:



Первичные амины



Вторичные амины



Третичные амины

Скорость реакции падает в ряду: третичные амины > вторичные амины > первичные амины; β-оксипероксиламины реагируют быстрее соответствующих алкиламинов. Первичные амины, не имеющие водородных атомов у α-углерода, реагируют сравнительно медленно и с образованием нитросоединений. Так, *трет*-бутилгидроперекись при реакции с 2-амино-2,4,4-триметилпентаном дает с 60%-ным выходом третичный нитрооктан²⁷⁹. При реакции вторичных аминов в присутствии избытка амина в продуктах были найдены оксимы R₂NOH²⁷⁸.

При реакции с ароматическими аминами, в частности при взаимодействии кумилгидроперекиси с замещенными анилинами (n-CH₃, n-Cl, n-Br, n-NO₂), скорость реакции снижается (а эффективность такой системы как инициатора полимеризации растет) с увеличением электроноакцепторной способности заместителя²⁸⁶.

Первой стадией взаимодействия аминов с гидроперекисью является, очевидно, образование молекулярных комплексов, некоторые из них были выделены в свободном виде²⁸⁰⁻²⁸². Кислород и фенолы ингибируют реакцию аминов с гидроперекисью, что указывает на возможность протекания радикальных стадий²⁷⁶; образование радикалов было обнаружено методом ЭПР^{277, 401, 473-475}. Полагают, что азотсодержащие радикалы образуются по молекулярному механизму⁴⁷³.

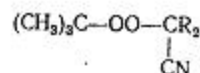
В отличие от реакции кумилгидроперекиси с вторичными и третичными аминами реакция с аминспиртами, вероятно, протекает не по радикальному механизму²⁸⁷⁻²⁸⁹. При взаимодействии триэтанол-амина с *трет*-бутилгидроперекисью отмечено образование N-окиси аминспирта и ее аддукта с гидроперекисью²⁹⁰.

Многие гидроперекиси образуют устойчивые соединения с азотсодержащими гетероциклами, в частности с хлористым N-метил-6,8-динитрохинолином²⁸³, пиперазином²⁸⁴. Исследована кинетика образования и распада на радикальные продукты комплекса *трет*-

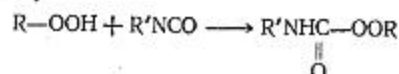
бутилгидроперекиси с пиридином²⁸⁵. Теплота образования этого последнего комплекса составляет 8,3 ккал/моль, что характерно для водородной связи.

Нитрилы также реагируют с гидроперекисями^{297, 232, 291}, при этом кинетический порядок по нитрилу выше единицы, вероятно, вследствие индуцированного характера распада.

Методом ЭПР, а также с помощью 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метил-фенола показано существование в системе различных радикалов^{102, 221, 232}. Наличие ионов кобальта и меди приводит к образованию перекисей²⁸²



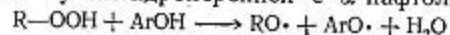
При реакции гидроперекисей с изоцианатами образуются перкарбаматы^{187, 293, 462}:



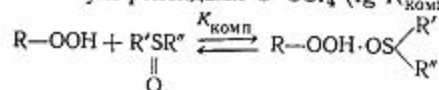
Особо следует отметить реакцию гидроперекисей с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, приводящую к распаду гидроперекисей; при этом возникают продукты, являющиеся результатом взаимодействия пикрилгидразила с радикалами H· и HO·, но не с радикалами RO· и ROO· из гидроперекиси²⁹⁴.

N₂O₂ эффективно разлагает кумилгидроперекись, в основном на ацетон и нитрофенолы, действуя как кислота Льюиса и как нитрующий агент. Хотя кумилнитраты обнаружены не были, авторы считают, что частично реакция идет и через их образование по свободно-радикальному механизму, поскольку в продуктах реакции были найдены, кроме того, ацетофенон и α-метилстирол²⁹⁵.

Реакции с фенолами. Реакции фенолов с перекисными радикалами широко рассмотрены в связи с изучением ингибирования фенолами автоокисления и других радикальных процессов^{102, 286-300}. Реакция фенолов с гидроперекисями изучалась на примере взаимодействия метоксифенола и гидроперекиси *трет*-бутила, которое, вероятно, происходит по нерадикальному механизму с четырехцентровой структурой переходного состояния³⁰¹. Наряду с этим показано существование и радикального пути распада на примере реакции кумилгидроперекиси с α-нафтолом⁴⁰⁹:



Кислотные свойства. Поверхностная активность. Гидроперекиси являются слабыми кислотами, хотя они и способны образовывать соли (см. стр. 52). В табл. 1.9 приведены величины pK_a гидроперекисей различного строения в воде и 40%-ном водном метаноле и величины логарифма константы образования комплекса с сульфоксидами в CCl₄ (lg K_{компл})³⁰⁴



которые связаны с pK_a в воде соотношением:

$$pK_a^{H_2O} = 19,2 - 3,89 \lg K_{\text{комп}}^{CCl_4}$$

В 40%-ном водном метаноле наблюдается удовлетворительная корреляция значений pK_a и σ^* -констант R-заместителей согласно уравнению Ингольда — Тафта⁴³⁷:

$$pK_a = (-0,51 \pm 0,07) \sigma^* + 13,13 \pm 0,02$$

Таблица 1.9. Значения pK_a ряда гидроперекисей в воде (при 20 °C)³⁰² и 40%-ном водном метаноле (при 25 °C)⁴³⁷ и $\lg K_{\text{комп}}$ гидроперекисей с сульфоксидами в CCl_4 ³⁰⁴

Гидроперекись	pK_a		$\lg K_{\text{комп.}}$ (в CCl_4)
	в воде	в метаноле	
Перекись водорода	11,6	—	—
Метила	11,37*	12,08	—
Этила	11,5	—	—
Изопропила	11,08*	—	—
трет-Бутила	11,8	—	—
Монохлор-трет-бутила	12,1	—	—
2,4-Диметилгексила-4	12,8	—	—
Циклогексила	12,8	13,27	1,544
Циклогексен-2-ила	12,46*	13,2	—
Кумила	—	—	—
1-Фенил-2-метилпропила-2	12,8	—	—
1,1-Дифенилэтила	—	—	1,541
1,1-Дифенилпропила	—	—	1,634
Трифенилметила	12,6** (при 27 °C)	13,08	1,342
α-Тетралила	—	—	—
	—	13,25	—
	—	12,94	—
	—	13,02	—
	—	13,07	—
	—	—	1,724

* Цитируется по 437.
** По данным 303.

Таблица 1.10. Поверхностная активность растворов третичных алкилгидроперекисей в воде (при 20 °C)³⁰²

Гидроперекись	Поверхностная активность, $\text{срз} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	
	при концентра- ции R—OON 0,01 M	экстраполированная к нулевой концентра- ции R—OON
трет-Бутила	200	228
2-Метилбутила-2 (трет-ами- ла)	400	760
2-Метилпентила-2	600	2400
2-Метилгексила-2	900	6900
2-Метилгептила-2	1100	2100

В воде третичные алкилгидроперекиси обладают поверхностно-активными свойствами (табл. 1.10); поверхностное натяжение этих гидроперекисей близко к аналогичному показателю соответствующих кислот и спиртов.

Величина поверхностного натяжения, естественно, зависит от температуры. Для кумил- и трет-бутилгидроперекисей составлены уравнения, характеризующие эту зависимость³⁰⁶.

5. Важнейшие представители

трет-Бутилгидроперекись $(CH_3)_3C—OON$ — прозрачная бесцветная жидкость с резким сильно раздражающим запахом, растворима в большинстве органических растворителей, в воде³⁰⁷ растворимость ее (при комнатной температуре) составляет 11—12%.

Основные физико-химические характеристики соединения (величины т. кип., n_D^{20} и d_4^{20}) приведены в табл. 1.1*. Из других характеристик следует отметить величину т. кип. при атмосферном давлении, равную 133 °C³¹¹; т. пл. — 5,5 °C; давление паров при различных температурах:

p , мм рт. ст.	3,66	7,30	14,0	25,5	75,0	77,0	126,0	202,0	316,0
°C	10	20	30	40	50	60	70	80	90

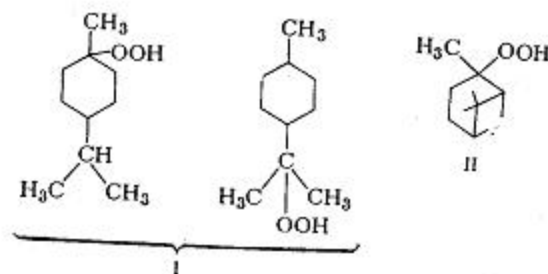
Укажем также на величины вязкости, равные 8,61 (при 10 °C); 4,45 (при 20 °C); 2,14 (при 50 °C) и 1,03 сПз (при 70 °C); теплоту испарения, равную 11,5 ккал/моль, и теплоту сгорания 648 ккал/моль^{306, 308-312}. Важнейшие методы получения трет-бутилгидроперекиси также указаны в табл. 1.1.

Промышленное производство трет-бутилгидроперекиси за рубежом обычно осуществляется по методу Майлса через трет-бутилсерную кислоту (в том числе и в непрерывном оформлении)³¹⁵⁻³¹⁷. Однако этот метод связан с расходом больших количеств серной кислоты, а также H_2O_2 и щелочи. При этом наряду с гидроперекисью, даже при использовании 50%-ной перекиси водорода, получаются значительные количества ди-(трет-бутил)-перекиси.

Более перспективен метод получения окислением изобутана, при котором исходят из дешевого и доступного сырья: изобутана и воздуха. Газофазное окисление изобутана в присутствии NBr^{313} связано с дополнительным расходом NBr и при промышленном осуществлении потребовало бы крупногабаритных аппаратов для осуществления реакции в газовой фазе. Окисление изобутана, растворенного в инертных веществах, в присутствии солей металлов переменной валентности приводит к широкой гамме продуктов окисления деструктивного характера, которые содержат лишь незначительное количество желаемой гидроперекиси³¹⁸.

* По данным³⁰⁸⁻³¹⁰, n_D^{20} 1,40065; d_4^{20} 0,8957.

(см. табл. 1.1), продуктов химической переработки скипидара^{382, 383}.



цис- и *транс*-*n*-Ментаны окисляются с одинаковыми скоростями и медленнее, чем пинан: при 120 °С *транс*-*n*-ментан окисляется в десять раз медленнее, чем *цис*-пинан³⁸⁷. Для обеспечения высокой селективности окисления рекомендуют вводить в исходный углеводород затравки *n*-ментилгидроперекиси и проводить реакцию с постепенным снижением температуры до глубины конверсии не выше 20—25%^{387, 388, 395}.

Восстановление *n*-ментилгидроперекиси I сульфидом натрия или гидрированием над PtO_2 в этилацетате приводит к смеси спиртов, содержащих OH-группу в положении 1 и 8. Это говорит о том, что окисление *n*-ментана происходит в оба указанные положения. Исследовалась кинетика разложения I в растворе^{160, 387} (см. табл. 1.4) и под действием³⁸⁹ ионов Fe^{2+} .

В отличие от *n*-ментана *транс*-изомер пинана окисляется хуже *цис*-изомера, поэтому при получении исходного пинана гидрированием β -пинена подбирают условия гидрирования, обеспечивающие преимущественное образование *цис*-пинана¹⁹². Окисление пинана рекомендуют проводить⁴⁹ с постепенным снижением температуры; выход гидроперекиси при этом составляет 80—90%.

Термическое разложение пинилгидроперекиси, происходящее как в процессе окисления, так и при нагревании образующейся гидроперекиси в пинане, приводит к образованию сложной смеси продуктов^{384—386}.

При действии сульфида натрия в щелочной среде или при гидрировании водородом над PtO_2 гидроперекись, полученная окислением *цис*-пинана, восстанавливается¹⁹² до *цис*-пинанола-2.

Нагревание чистой гидроперекиси II приводит к ее распаду, который до разложения наполовину идет приблизительно по закону первого порядка, а затем с ускорением¹⁶⁰.

Распад гидроперекиси II ускоряется в присутствии олефинов и солей металлов; амины и вода мало влияют на ход процесса³⁸⁶.

Гидроперекиси I и II выпускаются в виде концентрированных оксидатов^{390, 391}.

Окисление сжиженного изобутана воздухом в оптимальных условиях (125 °С, 45 ат, время реакции 8 ч, использование в подаваемом в реактор изобутане 2% *трет*-бутилгидроперекиси как затравки при работе с рециклом изобутана) обеспечивает выход гидроперекиси более 1 кг на 1 кг окисленного изобутана. Наряду с гидроперекисью при этом получается *трет*-бутанол — ценное сырье для синтеза каучуков и других целей.

Для уменьшения разложения получающейся *трет*-бутилгидроперекиси при ее извлечении из оксида рекомендуется добавлять NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 и другие добавки, снижающие pH раствора ниже 9 при разгонке продуктов⁴⁶⁵, или при отгонке гидроперекиси добавлять инертный разбавитель⁴⁶⁶.

Нагревание чистой жидкой *трет*-бутилгидроперекиси при 95—100 °С приводит к ее полному разложению в течение 24 ч с почти количественным образованием *трет*-бутилового спирта и кислорода^{1, 324, 325}. Аналогичные продукты получают при разложении в таких инертных растворителях, как хлорбензол, при этом протекают цепные процессы^{148, 324, 325}. Термическое разложение раствора *трет*-бутилгидроперекиси в бензоле, бутане и в воде также происходит в значительной степени по цепному механизму, что подтверждается существенным снижением константы скорости при разбавлении, добавлении ингибиторов и, кроме того, отсутствием метана и этана в продуктах⁴⁶⁷. Термический распад *трет*-бутилгидроперекиси изучался и в других органических растворителях³²⁶, а также в воде³⁴³ при различных pH.

Термический распад *трет*-бутилгидроперекиси (как и других гидроперекисей) ускоряется под действием карбоновых кислот, образующих с $\text{R}-\text{OOH}$ комплексы, в которых разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ существенно облегчен³³². Напротив, в присутствии олефинов распад *трет*-бутилгидроперекиси значительно осложняется^{327—330}. Исследовано, кроме того, разложение ассоциата *трет*-бутилгидроперекиси³³¹, а также распад гидроперекиси в присутствии различных ингибиторов³³³, антрацена³³⁴ и под действием γ -излучения³³⁵.

В присутствии Fe^{2+} *трет*-бутилгидроперекись претерпевает распад, протекающий не по цепному механизму³³⁶. Исследовано также разложение гидроперекиси, катализируемое ионами других металлов^{229, 232, 338—341}, и восстановительное разложение под действием соединений различных металлов³³⁷.

Техническая *трет*-бутилгидроперекись выпускается в виде различных товарных продуктов^{300, 344—346, 352, 354, 393, 468, 488, 472} и содержит обычно примеси ди-(*трет*-бутил)-перекиси (подробнее см. табл. 7.1).

***n*-Ментил- и пинилгидроперекиси.** Гидроперекиси, полученные из *n*-ментана (I) и пинана (II), нашли широкое применение в качестве инициаторов низкотемпературной сополимеризации бутадиена со стиролом^{342, 380, 381}, и потому они производятся в больших количествах в промышленном масштабе окислением пинана и ментана

Кумилгидроперекись $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$. Помимо физико-химических характеристик, приведенных в табл. 1.1*, укажем на упругость паров при различной температуре^{306, 308-310}.

$P \cdot 10^2$ (мм рт. ст.)	0,741	2,06	5,22	12,8	29,6
°C	10	20	30	40	50

Вязкость при различных температурах составляет:

η (сПз)	40,19	20,71	12,15	7,68	5,33	3,75	2,91	2,14
°C	10	20	30	40	50	60	70	80

Дипольный момент равен 1,8 D²⁴⁶; теплота испарения 167 ккал/моль; теплота сгорания 1220 ккал/моль. Теплота реакции образования из кумола и O_2 равна 27,8 ккал/моль³⁴⁹, что согласуется с расчетной величиной 26,5 ккал/моль, полученной исходя из энергий разрыва связей³⁵⁰.

Исследование ассоциации молекул кумилгидроперекиси в инертном растворителе с помощью ЯМР показало⁴⁰⁶, что димеры ее имеют циклическое строение и далее образуют линейные ассоциаты с другими молекулами гидроперекиси за счет водородных связей.

Константа равновесия (при 21 °C), энтальпия и энтропия димеризации составляют соответственно 1,47; 7,7 ккал/моль и 21 э. ед.; для последующей ассоциации эти величины равны соответственно 146; 2,2 ккал/моль и 2,3 э. ед. Со своей натриевой солью кумилгидроперекись образует прочный ассоциат за счет водородных связей (энергия связей составляет 12,7 ккал/моль) и в составе этого комплекса значительно менее устойчива, чем в свободном состоянии⁴⁰⁵.

Кумилгидроперекись хорошо растворима в кетонах, спиртах, алифатических, ароматических и хлорсодержащих углеводородах, в разбавленных водно-щелочных растворах. Растворимость в воде составляет 15 г/л при 19 °C, в гидроперекиси при комнатной температуре растворяется около 6% воды.

Среди других гидроперекисей кумилгидроперекись производится в наибольшем масштабе, что является следствием как легкости получения ее в относительно чистом виде окислением кумола^{29, 123, 164, 165, 347, 348}, так и возможности получения из нее фенола и ацетона кислотнo-каталитическим разложением. Вопросы получения кумилгидроперекиси этим способом рассмотрены в работах^{139, 165, 353-365}. Для осуществления окисления кумола в низкотемпературной области требуется дополнительное инициирование с помощью легко распадающихся добавок^{354, 355}, ультрафиолетового облучения¹⁴⁵ или γ -радиации³⁶⁶⁻³⁷¹. Помимо окисления кумола кумилгидроперекись получают и другими способами (см. табл. 1.1).

Рассмотрению разложения кумилгидроперекиси в различных условиях посвящен обзор³⁴². Распад гидроперекиси без растворителя протекает с самоускорением^{161, 231, 372} и по образующимся продуктам во многом сходен с разложением в растворе^{356, 361, 371}. Кинетика термического разложения в растворе исследована особенно широко^{55, 156, 157, 159, 326, 381, 373-377}, причем природа растворителя оказывает здесь определенное влияние.

Разложение кумилгидроперекиси^{336, 378, 379, 384} под действием Fe^{2+} качественно во многом аналогично распаду H_2O_2 в присутствии Fe^{2+} .

Техническая гидроперекись выпускается 70—90%-ной концентрации^{300, 344, 345, 351, 352, 471} и содержит примеси кумола и перекисных продуктов окисления — спиртов и кетонов (подробнее см. табл. 7.1).

Литература

1. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 203 (1946).
2. N. A. Milas, L. H. Perry, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1938 (1946).
3. K. Suruki, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **14**, 179 (1935).
4. N. A. Milas, O. L. Mageli, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1471 (1952).
5. N. A. Milas, O. L. Mageli, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5970 (1953).
6. А. П. Мещеряков, Сборник научных работ Института физико-органической химии АН БССР, № 8, 1960, стр. 3.
7. R. Criegee, H. Dietrich, Ann., **560**, 135 (1948).
8. А. Е. Батор, В. Д. Енальев, М. К. Романович, ЖПХ, **38**, 442 (1965).
9. А. Дэвис, в сб. «Катализ», Труды I Международного конгресса по катализу, Издательство, 1960, стр. 406.
10. M. Basse, C. A. Bunton et al., J. Chem. Soc., **1955**, 2471.
11. A. G. Davies, J. Chem. Soc., **1958**, 3474.
12. A. G. Davies, R. V. Foster, A. M. White, J. Chem. Soc., **1953**, 1541.
13. A. G. Davies, R. V. Foster, A. M. White, J. Chem. Soc., **1954**, 2200.
14. A. G. Davies, A. M. White, J. Chem. Soc., **1952**, 3300.
15. A. G. Davies, A. M. White, Nature, **170**, 668 (1952).
16. A. G. Davies, Organic Peroxides, Butterworths, L., 1961.
17. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. хим., **29**, 425 (1960).
18. S. Tsutsumi, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 582, 586, 589 (1960).
19. N. A. Milas, R. L. Peeler, O. L. Mageli, **76**, 2322 (1953).
20. A. G. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., **1956**, 4669.
21. A. Rieche, E. Schmitz, Chem. Ber., **90**, 1094 (1957).
22. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., **34**, 738 (1901).
23. И. Губен, Методы органической химии, Госхимиздат, 1935, стр. 48.
24. С. Медведев, Е. Алексеева, ЖОХ, **1**, 1193 (1931).
25. E. I. Harris, Proc. Roy. Soc., **A137**, 126 (1939).
26. E. G. Lindstrom, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5123 (1953).
27. R. J. Leadbeater, Bull. Soc. chim. France, **1956**, 1285.
28. H. R. Williams, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2984 (1954).
29. H. R. Williams, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2987 (1954).
30. H. R. Williams, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3495 (1954).
31. S. Dykstra, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3474 (1957).
32. G. Caprara, G. Lemetre, Chem. e ind. (Milan), **42**, 974 (1959).
33. J. Hoffman, J. Org. Chem., **22**, 1749 (1957).
34. R. Hüttel, H. Schmid, H. Ross, Chem. Ber., **92**, 699 (1959).
35. C. Dufrasse, A. Etienne, J. Rigandy, Bull. Soc. chim. France, **1948**, 804; C.r., **226**, 1773 (1948).
36. H. Ross, R. Hüttel, Chem. Ber., **89**, 2641, 2644 (1956).
37. C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4372 (1953).
38. C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6032 (1955).
39. C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6039 (1955).
40. H. Hock, F. Frnst, Chem. Ber., **92**, 2716, 2723, 2732 (1959).

* По данным³⁰⁸⁻³¹⁰ n_D^{20} 1,52498; d_4^{20} 1,0612; d_4^{20} 1,0210.

41. M. H. Abraham, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1959, 429.
42. G. Wilke, P. Heischbach, Lieb. Ann., 652, 7 (1962).
43. В. Л. Антоновский, М. Л. Шейко, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Чернышова, Г. А. Разувалева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 309.
44. Э. А. Вильямс, Ю. Д. Нурков, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 151, 1127 (1963).
45. Э. К. Майзус, в сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе», под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, 1959, стр. 85.
46. R. R. Rysch, J. Am. Chem. Soc., 79, 4000 (1957).
47. И. В. Березин, Б. Г. Дзасишвили, И. Ф. Казанская, Л. П. Ситочкина, Н. М. Эмануэль, ЖОХ, 31, 554 (1957).
48. В. Г. Биковацкая, Канд. дисс. МГУ, 1962.
49. G. S. Fisher, J. S. Stinson et al., Ind. Eng. Chem., 47, 1368 (1955).
50. K. R. Harrick, A. L. Morris, J. Chem. Soc., 1956, 89.
51. А. И. Камкина, Е. С. Панфилова, в сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе» под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, 1959, стр. 188.
52. E. H. Farmer, A. Sandringham, J. Chem. Soc., 1942, 121.
53. А. И. Чирки, Ж. орг. хим., 1, 1964 (1965).
54. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 78, 1047 (1956).
55. В. А. Редюкин, В. А. Шушунин, Труды полыхимической технологии (Горький), вып. 1 (1961), стр. 157.
56. G. Serrano, G. Lemoine, Chim. ind. (Milan), 42, 974 (1960).
57. В. А. Редюкин, В. А. Шушунин, Н. И. Курочкин, Труды полыхимической технологии (Горький), вып. 1, 1960, стр. 3.
58. Т. И. Юрженко, Д. К. Толочка, В. А. Пучин, в сб. «Проблемы окисления углеводородов», под ред. С. Р. Сергеева, Изд. АН СССР, 1954, стр. 111.
59. W. Eggersglüss, Organische Peroxide, Verlag Chemie, Weinheim, 1961.
60. A. Rische, Ber., 61, 951 (1928).
61. J. A. Gray, J. Chem. Soc., 1952, 3150.
62. A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1958, 2372, 3178, 4637.
63. H. B. Seyfarth, L. Henkel, A. Rieche, Angew. Chem., 77, 1078 (1965).
64. A. Rieche, C. H. Hoff, Chem. Ber., 94, 2722 (1961).
65. С. С. Медведев, Е. П. Алексеева, Ber., 65, 133 (1932).
66. A. Robertson, Nature, 162, 153 (1948).
67. H. Reib, R. Criegee, Angew. Chem., 62, 120 (1950).
68. J. Takagami, J. Fujimura, H. Jishi, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 454 (1964).
69. D. E. Winkler, G. W. Hoar, Ind. Eng. Chem., 53, 655 (1961).
70. E. J. Gasson, E. G. E. Hawkins et al., J. Chem. Soc., 1950, 2798.
71. Пат. ФРГ 1079635 (1960).
72. N. A. Milas, D. M. Sargison, J. Am. Chem. Soc., 68, 642 (1946).
73. В. Л. Вайсбер, ДАН СССР, 68, 519 (1949).
74. W. Pritzkow, K. A. Müller, Chem. Ber., 89, 2318 (1956).
75. W. Pritzkow, K. H. Gräbe, Chem. Ber., 93, 156 (1960).
76. М. Р. Ниланская, Т. И. Юрженко, ЖОХ, 34, 745 (1964).
77. M. Ford, D. MacKay, J. Chem. Soc., 1958, 1290.
78. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, Труды ИИХС, вып. 1, Госхимиздат, 1952, стр. 153.
79. П. Г. Сергеев, В. В. Федорова, ДАН СССР, 109, 796 (1956).
80. Т. И. Юрженко, М. Р. Ниланская, Э. И. Хуторской, Ж. орг. химии, 2, 1161 (1966).
81. К. И. Иванов, В. К. Савинова, ДАН СССР, 59, 493 (1948).
82. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, в сб. «Проблемы окисления углеводородов», под ред. С. Р. Сергеева, Изд. АН СССР, 1954, стр. 124.
83. W. Pritzkow, K. A. Müller, Ann., 597, 167 (1955).
84. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 84, 1193 (1962).
85. A. G. Davies, R. Field, J. Chem. Soc., 1956, 665.
86. W. Pritzkow, R. Hoffmann, J. prakt. Chem., 12, 11 (1960).
87. H. Hock, S. Lang, Ber., 76, 159 (1943).
88. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостехиздат, 1949.
89. R. Criegee, R. Ziegler, Erdöl u. Kohle, 15, 523 (1962).
90. C. E. Doring, H. G. Hachal et al., J. prakt. Chem., 24, 183 (1964).
91. W. Pritzkow, H. Schaefer, Chem. Ber., 93, 2151 (1960).
92. H. Hock, S. Lang, Ber., 75, 1051 (1942).
93. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 538 (1957).
94. O. Wichterle, P. Seifert, Chem. Listy, 51, 747 (1957).
95. М. А. Дикий, Т. И. Юрженко, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Чернышова, Г. А. Разувалева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 305.
96. А. В. Рязанова, А. В. Бондаренко, И. А. Майзус, М. И. Фабера, Нефтехимия, 6, 227 (1966).
97. К. А. Печерская, Е. Г. Ермолаева, в сб. «Жидкофазное окисление непредельных органических соединений», № 1, 1961, стр. 119.
98. Пат. ФРГ 1073486 (1960); пат. США 2568639 (1954); англ. пат. 712708 (1952); пат. США 2511957 (1948).
99. H. Hock, W. Susemihl, Ber., 66, 61 (1933).
100. M. Hartmann, M. Seibert, Helv. chim. acta, 15, 1340 (1932).
101. D. Robertson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 1578.
102. A. E. Bickel, E. C. Kouman et al., J. Chem. Soc., 1953, 3211.
103. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 3149 (1957).
104. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, ЖОХ, 22, 781 (1952).
105. П. Г. Сергеев, В. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Труды ИИХС, вып. 1, Госхимиздат, 1958, стр. 223.
106. E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1949, 2076.
107. W. J. Farissay, J. Org. Chem., 27, 3065 (1962).
108. C. S. Seiff, C. F. Hunt, A. N. Burgess, Canad. J. Chem., 31, 1229 (1953).
109. H. Wadsworth, J. Am. Chem. Soc., 84, 1376 (1962).
110. М. С. Энверова, И. А. Янч, Вестник МГУ, Сер. физ. хим., 14, 149 (1959).
111. М. Кадахира, Г. Редло, К. Цуруго, Нишю кагаку дзасси, 85, 145 (1964); РЖХим, 1965, реф. 2Ж134.
112. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Учен. зап. Белорусского гос. ун-та, вып. 20, Сер. хим., 3, 17 (1959).
113. К. И. Пилиш, В. К. Савинова, ДАН СССР, 48, 31 (1945).
114. R. Criegee, Ber., 77, 22 (1944).
115. C. F. H. Tyrrell, J. Chem. Soc., 1953, 1875.
116. A. C. Gore, G. Holzman, J. Am. Chem. Soc., 72, 3062 (1950).
117. D. H. Hey, C. J. M. Stirling, C. H. W. Williams, J. Chem. Soc., 1937, 1054.
118. В. В. Федорова, в сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе», под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, 1959, стр. 197.
119. J. Nakama, J. Otsu, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 65, 209 (1962).
120. S. Wawzonek, P. Klinkstra, R. Kallio, J. Org. Chem., 25, 621 (1960).
121. Б. Д. Кружалов, В. В. Федорова, Труды ИИХС, вып. 2, Госхимиздат, 1960, стр. 267.
122. М. С. Бельский, Н. Д. Силькин, Л. А. Зичовская, Н. М. Лежнева, В. В. Федорова, Н. А. Воробьева, Н. Г. Костюк, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1964, стр. 137.

123. H. Hock, L. Lung, Ber., 77, 257 (1944).
124. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Труды НИИСС, вып. I, Госхимиздат, 1958, стр. 146.
125. H. Hock, S. Lang, Ber., 76, 1130 (1943).
126. K. Ziegler, P. Herte, Ann., 551, 206 (1942).
127. Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин, ДАН СССР, 74, 85 (1950).
128. E. Greenhow, E. White, D. McNell, J. Chem. Soc., 1953, 3099.
129. M. Bassey, E. Supesl, A. C. Davies, J. Chem. Soc., 1955, 2550.
130. Д. К. Толопко, Т. И. Юрженко, ДАН СССР, 94, 707 (1954).
131. R. W. Foreman, H. P. Lanckelma, J. Am. Chem. Soc., 79, 409 (1957).
132. Т. И. Юрженко, К. С. Григорьева, М. В. Арефьев, М. Р. Виленская, в сб. «Окисление углеводов в жидкой фазе», под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, 1959, стр. 227.
133. W. Treibs, G. Mann, Chem. Ber., 91, 1910 (1958).
134. H. Wieland, J. Maier, Ber., 64, 1205 (1931).
135. H. Hock, F. Derke, G. Klaue, Chem. Ber., 83, 238 (1950).
136. F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., 79, 4000 (1957).
137. R. Criegee, G. Pauling, Ber., 88, 712 (1955).
138. A. Etienne, A. Leberre, C. r., 1956, 242, 2576.
139. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
140. L. Bateman, Quart. Rev., 4, 197 (1954).
141. J. R. Tomas, O. L. Harle, J. Phys. Chem., 63, 1027 (1959).
142. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
143. Н. М. Эмануэль, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 186 (1966).
144. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Издательство, 1960.
145. H. W. Melville, S. Richard, J. Chem. Soc., 1954, 944.
146. Ф. И. Березовская, Е. К. Варфоломеева, В. Г. Стефановская, ЖФХ, 18, 321 (1944).
147. C. Wurster, L. Durham, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 327, 332 (1958).
148. E. R. Bell, J. H. Raley et al., Disc. Faraday Soc., 10, 242 (1951).
149. R. R. Hiatt, W. M. Strachan, J. Org. Chem., 28, 1893 (1963).
150. Н. И. Ларионова, Н. Н. Угарова, Вестник МГУ, Сер. хим., вып. 1, 21 (1966).
151. A. Rieche, M. Schulz, Z. Chem., 5, 176 (1965).
152. A. Farkas, E. Passaglia, J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).
153. R. R. Hiatt, T. Visser, Canad. J. Chem., 43, 1243 (1964).
154. V. Stannett, R. B. Mesrobian, Disc. Faraday Soc., 14, 242 (1953).
155. J. Ishii, A. Furuno, S. Sumi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 64, 472 (1961).
156. Е. К. Варфоломеева, Укр. хим. ж., 21, 218 (1955).
157. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 77, 246 (1955).
158. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 26, 416 (1957).
159. J. Fordham, H. Z. Williams, Canad. J. Res., 27, 943 (1949).
160. D. F. Doeber, O. L. Mageli, Modern Plastics, 1959, 142.
161. П. Г. Сергеев, Б. В. Кирьян, Б. И. Голованенко, в сб. «Окисление углеводов в жидкой фазе», под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, 1959, стр. 207.
162. G. S. Fisher, J. S. Stinson, L. A. Goldblatt, J. Am. Chem. Soc., 75, 3675 (1953).
163. G. H. Twigg, Disc. Faraday Soc., 14, 240 (1953).
164. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром., 1, 287 (1956).
165. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госхимиздат, 1963.
166. Ю. Н. Бочаров, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 74 (1961).
167. S. A. Kiyochi, N. Tashiro, S. Kapaumata, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 60, 286 (1957).
168. J. Nakamura, J. Omote, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 65, 1271 (1962).
169. П. Г. Сергеев, в сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов», Изд. АН СССР, 1956, стр. 362.
170. Б. Д. Кружалов, В. В. Федорова, Хим. наука и пром., 3, 687 (1958).
171. В. В. Федорова, М. С. Беленький, Н. Д. Синович, Л. А. Зиновьева, И. М. Лежнева, Ф. А. Токарева, в сб. «Синтез и свойства мономеров», Изд. «Наука», 1964, стр. 188.
172. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 541 (1957).
173. O. Wichterle, P. Cefelin, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1083 (1957); Chem. Listy, 51, 747 (1957).
174. M. S. Kharasch, I. G. Burt, J. Org. Chem., 16, 150 (1951).
175. W. Pritzkow, K. A. Müller, Chem. Ber., 89, 2321 (1956).
176. D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen, Tetrahedron Letters, 1962, 763.
177. В. А. Яблоков, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1963.
178. D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 86, 3824 (1964).
179. М. К. Туманова, Л. В. Кузнецова, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 3, 1965, стр. 152.
180. В. П. Масленников, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966.
181. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 748 (1950).
182. Англ. пат. 626095 (1947).
183. Г. А. Разуваев, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, ДАН СССР, 139, 1128 (1961).
184. О. А. Колмаков, И. А. Месникова, М. А. Баренбаум, Н. А. Голицина, И. С. Измайлова, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 3, 1958, стр. 43, 701.
185. В. А. Шушунов, О. Л. Колмаков, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1959, стр. 24, 29.
186. Р. В. Кучер, В. А. Сороко, ЖПХ, 34, 1573 (1961).
187. C. J. Pederson, J. Org. Chem., 23, 252 (1958).
188. F. M. Seubold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 75, 3790 (1953).
189. Н. А. Карташова, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966 г.; Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Ж. орг. хим., 3, 993 (1967).
190. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 242.
191. J. E. Leffler, Chem. Rev., 45, 385 (1949).
192. S. Gon, C. Sigari, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 107 (1960).
193. Н. А. Козлов, И. Б. Рабинович, А. В. Мелкий, ЖПХ, 36, 1383 (1966).
194. W. Pritzkow, R. Hofmann, J. prakt. Chem., 14, 131 (1961).
195. В. Л. Антоновский, ЖПХ, 41, 233 (1968).
196. F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 75, 3790 (1953).
197. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 1, 1958, стр. 50.
198. A. W. de Ruyter, van Stebeninck, J. Chem. Soc., 1958, 2066.
199. G. Burlaff, U. Felber, H. Hübner, W. Pritzkow, J. prakt. Chem., 28, 305 (1965).

200. В. Л. Антоновский, Л. М. Дягилева, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Разуваева и др., изд. АН СССР, 1963, стр. 226.
201. В. П. Масленников, В. А. Шушунов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 3, 1965, стр. 34.
202. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 128, 341 (1959).
203. Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 1, 365 (1960).
204. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, А. А. Квасов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1959, стр. 18.
205. В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, В. В. Дудуров, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1959, стр. 239.
206. В. П. Масленников, В. А. Шушунов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1965, стр. 3.
207. М. S. Kharasch, A. Fono et al., J. Org. Chem., 17, 207 (1952).
208. Ю. А. Шляпников, Канд. дисс., Ин-т нефтехимического синтеза, 1961.
209. А. М. Бродский, В. Д. Походенко, М. М. Алексанкин, И. П. Грагеров, ЖОХ, 32, 758 (1962).
210. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. хим., 29, 425 (1960).
211. A. Rieche, Ber., 63, 2642 (1930).
212. Y. Fushizaki, M. Saito, Bull. Univ. Osaka Prefect. Sec. A, 6, 155 (1958).
213. E. Koubek, M. L. Haggett, C. J. Battaglia, K. M. Ibner-Rasa, H. Y. Rynn, J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 85, 2263 (1963).
214. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, Издательство, 1952, стр. 146.
215. K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., 235A, 55 (1956).
216. Б. Д. Кружалов, С. Т. Мещерякова, Л. А. Иванова, Труды НИИСС, вып. 3, Госхимиздат, 1961, стр. 58.
217. Л. С. Богуславская, Усп. хим., 34, 1199 (1965).
218. В. А. Беляев, М. С. Немцов, ЖОХ, 31, 3855 (1961).
219. В. А. Беляев, М. С. Немцов, ЖОХ, 31, 3861 (1961).
220. В. А. Беляев, М. С. Немцов, ЖОХ, 32, 3113 (1962).
221. D. B. Denney, J. D. Rosen, Tetrahedron, 20, 271 (1964).
222. A. Davies, Combust. Flame, 8, 75 (1964).
223. Г. М. Булгакова, З. К. Майзус, И. П. Скибида, Кинетика и катализ, 7, 332 (1966).
224. M. N. Dean, G. Skirrow, Trans. Faraday Soc., 54, 849 (1958).
225. Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, М. К. Щенникова, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Разуваева и др., изд. АН СССР, 1963, стр. 231.
226. И. В. Захаров, В. Я. Шляпников, Кинетика и катализ, 4, 239 (1963).
227. W. H. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 87, 247 (1965).
228. М. К. Щенников, Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, Г. А. Абакумов, ДАН СССР, 164, 868 (1965).
229. W. H. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 87, 1096 (1965); 88, 975 (1966).
230. I. Takagami, I. Tujimura, H. Jshii, T. Iwamoto, Kagaku Zasshi, 68, 196 (1965).
231. Э. А. Кузьмина, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966.
232. H. Berger, A. F. Bickel, Trans. Faraday Soc., 57, 1325 (1961).
233. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 40, 322 (1966).
234. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 164, 374 (1965).
235. D. Benson, Z. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., 55, 2107 (1959).
236. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 29, 1409 (1960).
237. N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, Angew. Chem., 81, № 3, 91 (1969).
238. S. O. Lawesson, G. Sosnovsky, Svensk. Kem. Tidskr., 75, 343 (1963).
239. N. Uri, Chem. Rev., 50, 373 (1952).
240. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff et al., Emulsion Polymerization, Interscience Publish, N.Y., 1955.
241. Б. А. Долгоплюс, Е. И. Тинякова, Химия и химическая технология, 2, 280 (1957).
242. Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, Госхимиздат, 1957.
243. С. В. Загородный, И. Н. Новиков, В. Г. Крючкова, В. П. Шаталов, Хим. пром., № 3, 181 (1962).
244. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1957, 443.
245. А. А. Баландин, Н. В. Никифорова, Л. Х. Фрейдлин, ДАН СССР, 112, 649 (1957).
246. M. Rebeller, G. Clement, Bull. Soc. chim. France, 1964, 1302.
247. A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc., 71, 305 (1949).
248. А. П. Терентьев, Г. Г. Ларикова, Е. А. Бондаревская, ЖАХ, 21, 355 (1966).
249. A. Mustafa, J. Chem. Soc., 1952, 2435.
250. M. Matic, D. A. Sutton, J. Chem. Soc., 1952, 2679.
251. D. A. Sutton, Chem. a. Ind., 1951, 272.
252. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 75, 5011 (1953).
253. M. Matic, D. A. Sutton, Chem. a. Ind., 1953, 666.
254. J. D'Ans, H. Gold, Chem. Ber., 92, 2559 (1959).
255. L. Horner, W. Jurgel, Ann., 591, 138 (1955).
256. L. Horner, H. Hoffman, Angew. Chem., 68, 473 (1956).
257. C. Walling, R. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc., 81, 1243 (1959).
258. А. П. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Н. С. Колубакина, ДАН СССР, 164, 1050 (1965).
259. D. B. Denney, W. F. Goodyear, B. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 82, 1393 (1960).
260. M. S. Kharasch, R. A. Mosher, I. B. Bengelsdorf, J. Org. Chem., 25, 1000 (1960).
261. H. Hock, S. Lang, Ber., 75, 313 (1942).
262. И. И. Чижевская, З. Б. Идельчик, ЖОХ, 27, 83 (1957).
263. A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Angew. Chem., 71, 285 (1959).
264. A. Davies, Organic Peroxides, Butterworths, L., 1961, p. 189.
265. M. Anbar, H. Heftger, M. L. Kremer, Chem. a. Ind., 1962, 1055.
266. Англ. пат. 695547 (1953).
267. G. H. Denison, Ind. Eng. Chem., 36, 477 (1944).
268. G. H. Denison, P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., 36, 477 (1944); 37, 1102 (1945).
269. L. Bateman, K. Hargrave, Proc. Roy. Soc. (London), A224, 389, 399 (1954).
270. D. Barnard, J. Chem. Soc., 1956, 489.
271. G. Modena, Gazz. chim. ital., 89, 834 (1959); A. Cerniani, G. Modena, Gazz. chim. ital., 89, 843 (1959).
272. К. И. Иванов, В. К. Савинова, в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», изд. АН СССР, 1955, стр. 250.
273. D. T. Woodridge, J. Chem. Soc., 1966, 50.
274. G. H. Denison, P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., 41, 944 (1949).
275. C. W. Carr, E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1953, 4106.
276. H. E. De La Mare, J. Org. Chem., 25, 2114 (1960).
277. G. W. Copping, J. D. Swalen, J. Am. Chem. Soc., 83, 4900 (1961).
278. H. E. De La Mare, Chim. e. ind. (Milan), 48, 589 (1966).

279. L. A. Harris, H. S. Olcott, J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 11 (1966).
280. К. И. Иванов, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Раздуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 313.
281. Е. Д. Виллянская, К. И. Иванов, А. В. Карякин, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 269.
282. Е. Д. Виллянская, К. И. Иванов, А. В. Карякин, в сб. «Присадки к маслам», Изд. «Химия», 1966, стр. 190.
283. A. Rieche, E. Schitz, P. Dietrich, Chem. Ber., 92, 2239 (1959).
284. Яп. пат. 1299 (1959).
285. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 767.
286. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, в сб. «Реакционная способность органических соединений», Тартуский гос. ун-т, 2, № 4, 86 (1965); 3, № 1, 226 (1965).
287. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 171.
288. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, Сер. хим., 17, 245, 255 (1964).
289. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, Сер. хим., 17, 604 (1964).
290. Фэн Синь-де, Цю Кунь-юань, Кехе Кэсюэ Туи Бао, 17, № 4, 166 (1966); РЖхим, 1967, реф. 10Ж119.
291. H. Berger, Trans. Faraday Soc., 58, 1137 (1962).
292. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, Tetrahedron, 3, 105 (1958).
293. A. G. Davies, K. J. Hunter, J. Chem. Soc., 1953, 1808.
294. A. W. Schoenmakers, B. G. Tarladgis, Nature, 210, 1151 (1966).
295. D. H. Olsop, P. W. Storms, J. Org. Chem., 31, 1469 (1966).
296. T. W. Campbell, C. M. Corring, J. Am. Chem. Soc., 74, 1469 (1952).
297. D. S. Davies, H. L. Goldsmith et al., J. Chem. Soc., 1956, 4926.
298. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Ласковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
299. Л. М. Стригун, Л. С. Вартанян, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 37, 969 (1968).
300. Product Guide A., Noury and Van der Lande, NV (проспект).
301. C. Walling, R. B. Hodgdon, J. Am. Chem. Soc., 80, 228 (1958).
302. A. E. Everett, C. J. Minkoff, Trans. Faraday Soc., 49, 410 (1953).
303. I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, J. Am. Chem. Soc., 71, 3789 (1949).
304. D. Barnard, K. R. Hargrave, G. M. S. Higgins, J. Chem. Soc., 1956, 2845.
305. М. Р. Виллянская, Т. И. Юрженко, Г. А. Ветрова, С. И. Козак, Коллоид. журн., 28, 334 (1966).
306. Н. А. Козлов, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1965.
307. R. P. Reggy, K. P. Seltzer, Modern Plastics, 25, 134, 216, 218, 220, 222 (1947).
308. И. Б. Рабинович, Н. А. Козлов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1965, стр. 32.
309. Н. А. Козлов, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1964, стр. 189.
310. И. Б. Рабинович, в сб. «Водородная связь», под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского, Изд. «Наука», 1964, стр. 50.
311. A. C. Egerton, W. Emte, G. S. Minkoff, Disc. Faraday Soc., 10, 278 (1951).
312. W. E. Vaughan, Disc. Faraday Soc., 10, 330 (1951).
313. E. R. Bell, F. H. Dickey et al., Ind. Eng. Chem., 41, 2597 (1949); пат. США 2449347 (1948); пат. США 2573947 (1951).
314. А. Е. Батор, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., 31, 207 (1965).
315. I. Zvach, Chem. Prům., 7, 78 (1957).
316. I. Zvach, Zvachova-Hurrtanova, Chem. Prům., 7, 654 (1957).
317. G. Nettesheim, Erdöl u. Kohle, 19, 265 (1966).
318. T. Shuichi, S. Kunio, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sec., 62, 11 (1959); пат. США 2265948 (1941); пат. США 2780650 (1957).
319. H. J. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 70, 1336 (1948).
320. A. D. Kirk, J. H. Knox, Trans. Faraday Soc., 56, 1296 (1960).
321. C. F. Cullis, I. A. G. Dominguez et al., Proc. Roy. Soc., A291, 235 (1966).
322. F. Lossing, A. Tickner, J. Chem. Phys., 20, 907 (1952).
323. A. D. Kirk, Canad. J. Chem., 43, 2236 (1965).
324. P. D. Bartlett, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 85, 2407 (1963).
325. R. Hiatt, J. Clippsham, T. Visser, Canad. J. Chem., 42, 2754 (1964).
326. V. Stannett, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 72, 4125 (1950).
327. C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 87, 38 (1965).
328. W. F. Brill, W. Indictor, J. Org. Chem., 29, 710 (1964).
329. R. Hiatt, G. S. Gould, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 29, 3461 (1964).
330. C. Walling, H. La Donne, J. Am. Chem. Soc., 87, 48 (1965).
331. Е. Т. Денисов, ЖФХ, 38, 2085 (1964).
332. В. В. Федорова, Т. П. Потапова, Б. Д. Кружалов, ЖПХ, 38, 166 (1965).
333. Я. М. Новикова, Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн., № 4, 53 (1964).
334. А. А. Берлин, С. И. Басс, В. В. Яркина, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1352.
335. T. Toysuke, N. Iiro et al., Sci. Repts. Saitawa Univ., A4, № 4, 99 (1964).
336. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 763 (1950).
337. I. K. Kochi, P. E. Mocadio, J. Org. Chem., 30, 1134 (1965).
338. I. A. Bigort, Rec. trav. chim., 80, 825 (1961).
339. Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, Ж. К. Щенникова, ЖОХ, 37, 81 (1967).
340. Э. А. Кузьмина, Ж. К. Щенникова, Труды по химии и химической технологии, (Горький) вып. 2 (10), 1964, стр. 204.
341. W. H. Richardson, J. Org. Chem., 30, 2804 (1965).
342. V. I. Karnojitzky, Chem. et ind., 93, 529 (1965).
343. А. И. Юрженко, Ф. И. Гробштейн, Укр. хим. ж., 20, 373 (1954).
344. Oxydo Gesellschaft für chemische Produkte, MBH ABT Lucidol-Produkte, Emmepich/RH (проспект).
345. Trigono A-75, Noury and van der Lande, NV (проспект).
346. Organic Peroxides, Nippon Oils and Fats Co., Ltd. (проспект).
348. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Хим. пром., 201 (1957).
349. P. W. Sherwood, Petrol. Eng., 30, № 11, 9 (1958).
350. В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов, Л. В. Солнцева, Кинетика и катализ, 6, 815 (1965); 7, 409 (1966).
351. Organic Peroxides, Novadel Ltd. (проспект).
352. N. A. Milas, in «Encyclopedia of Chemical Technology», R. E. Kirk (ed.), N.Y., 1953, v. 10, p. 58.
353. V. I. Karnojitzky, Chim. et ind., 93, 56 (1965).
354. H. S. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 81, 4548 (1959).
355. A. G. Russell, J. Am. Chem. Soc., 77, 4583 (1955).
356. G. W. Twigg, G. W. Godin, Erdöl u. Kohle, 15, № 2, 76 (1962).
357. C. E. Boozer, P. W. Ponder et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 1506 (1956).

358. T. G. Traylor, P. D. Bartlett, *Tetrahedron Letters*, № 24, 30 (1960).
359. В. Л. Антоновский, Б. И. Макалец, *ДАН СССР*, 140, 1070 (1961).
360. Р. Ф. Васильев, Л. А. Вичутинская, *ДАН СССР*, 142, 615 (1962).
361. В. Л. Антоновский, Б. И. Макалец, Г. П. Голышева, В. А. Терентьев, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 219.
362. Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, *Кинетика и катализ*, 9, 766 (1968); Н. И. Соломко, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1969.
363. И. П. Шевчук, Канд. дисс., Львовский гос. ун-т, 1969; Р. В. Кучер, И. П. Шевчук, *Нефтехимия*, 7, 751 (1967); 8, 237 (1968).
364. В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов, И. А. Кузнецов, Ю. А. Мехрюшев, Л. В. Солнцева, *Кинетика и катализ*, 6, 607 (1965).
365. М. С. Немцов, В. А. Симанов, *ЖОХ*, 32, 3179 (1962).
366. M. Dugir, *Action Chim. biol. des radiations*, 4 Serie, Paris, 1958, p. 18.
367. М. Дюрю, Ж. Дюрю, Ф. Киффер, М. Мага, *Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии*, т. 5, Атомиздат, 1959, стр. 565.
368. M. Dugir, J. Dugir, M. Magat, *Proc. Conf. Intern. Atomic Energy Agency*, v. 2, Warsaw, 1959, p. 29.
369. M. Dugir, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 63, 476 (1966).
370. И. Кандзо, К. Вайтиро, С. Таканобу, *Труды японского Исследовательского института атомной энергии*, 1965, № 1100; *РЖХИМ*, 1966, реф. 175696.
371. В. Л. Антоновский, Ю. Я. Мехрюшев, И. А. Кузнецов, *Нефтехимия*, 4, 863 (1964).
372. H. Kleinfieller, *Angew. Chem.*, 62, 342 (1950).
373. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 16, 113 (1951).
374. Н. А. Соколов, В. А. Шушуннов, *Труды по химии и химической технологии (Горький)*, вып. I, 1959, стр. 36.
375. M. Shinji, S. Noboru, T. Shigera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 527 (1963).
376. H. Krori, *Ann.*, 637, 93 (1960).
377. В. А. Редошкин, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966.
378. J. W. L. Fordham, H. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1634 (1951).
379. I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3489 (1949).
380. G. S. Fisher, L. A. Goldblatt et al., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 671 (1951).
381. Пат. США 2775578 (1956).
382. Г. В. Пигулевский, *Химия терпенов*, Изд. ЛГУ, 1949.
383. С. В. Чудинов, Канд. дисс., Ленинградская Лесотехническая академия, 1966.
384. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, О. А. Ясинская, *Труды химического факультета, БГУ (Минск)*, 1960, стр. 21.
385. G. Schmidt, G. S. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5426 (1954).
386. G. Schmidt, G. S. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 445 (1959).
387. J. S. Stinson, G. S. Fisher, J. E. Hawkins, *J. Org. Chem.*, 24, 1084 (1959).
388. И. И. Бардышев, С. В. Чудинов, М. Л. Шульман, П. И. Ковтушенко, *ЖПХ*, 39, 442 (1966).
389. R. J. Orr, H. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 57, 925 (1953).
390. J. P. Wibaut, A. Strong, *Proc. Kon. Ned. Acad. Wet.*, 54B, 102 (1951).
391. А. А. Баландин, *Мультиплетная теория катализа*, ч. II, Изд. МГУ, 1964.
392. M. Evans, N. Uri, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 224 (1949).
393. *The Manufacture of Organic Peroxides*, Laporte Chemical Ltd. (проспект).
394. M. S. Kharasch, F. S. Arimoto, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 16, 1556 (1951).
395. Пат. США 2735870 (1956).
396. Г. А. Разуваев, Н. М. Лапшин, М. Ф. Ерыкалова, *Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей*, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 19.
397. Е. И. Капнина, Е. М. Лукина, В. М. Масленников, там же, стр. 41.
398. А. К. Литковец, В. Притков, там же, стр. 78.
- 399а. Л. И. Матненко, З. К. Майзус, там же, стр. 85.
- 399б. Б. Г. Бальков, И. П. Скибида, З. К. Майзус, там же, стр. 86.
- 399в. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, там же, стр. 87.
400. Ю. Д. Нориков, А. Я. Валендо, Э. А. Блумберг, там же, стр. 91.
401. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, там же, стр. 96.
402. Д. Г. Победимский, там же, стр. 96; В. А. Беляков, Д. Г. Победимский, там же, стр. 98.
403. И. П. Скибида, Г. М. Булгакова, там же, стр. 399.
404. Н. Г. Костюк, И. М. Лежнева, М. С. Беленький, там же, стр. 106.
405. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, В. Г. Баранов, там же, стр. 134.
406. R. Hiatt, K. C. Irwin, C. W. Gould, *J. Org. Chem.*, 33, 1430 (1968).
407. R. Hiatt, K. C. Irwin, *J. Org. Chem.*, 33, 1436 (1968).
408. V. I. Stenberg, R. D. Olsop et al., *J. Org. Chem.*, 32, 3227 (1967); N. Kulevsky, C. T. Wang, V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, 34, 1345 (1969); V. I. Stenberg, C. T. Wang, N. Kulevsky, *J. Org. Chem.*, 35, 1774 (1970).
409. В. С. Мартемьянов, Е. Т. Денисов, *Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей*, Ереван, 1968, стр. 130.
410. В. А. Симанов, А. Л. Андреева, А. В. Косицина, авт. свид. 237144 (1969); *Бюлл. изобр.*, № 8 (1969).
411. Яп. пат. 12402 (1969); С. А., 71, 90810 (1969).
412. Б. И. Черняк, Б. И. Кошовский, Н. Н. Черняк, *Ж. орг. химии*, 6, 1747 (1970).
413. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, *Нефтехимия*, 6, 737 (1966).
414. W. H. Richardson, J. W. Peters, W. P. Konor, *Tetrahedron Letters*, 1966, 5531.
415. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, К. И. Каракулова, Г. Н. Шустовская, *Нефтехимия*, 8, 79 (1968).
416. А. Е. Батог, М. К. Романевич, *ЖПХ*, 41, 1149 (1968).
417. Пат. США 3305164 (1967).
418. Пат. США 3308165 (1967).
419. G. H. Anderson, J. G. Smith, *Canad. J. Chem.*, 46, 1553 (1968).
420. K. R. Koresky, J. H. Sande, C. Mumford, *Canad. J. Chem.*, 46, 25 (1968).
421. H. Bredesch, G. Bauer, *Ann.*, 739, 117 (1970).
422. Ю. Н. Борушко-Горняк, В. М. Потехин, В. А. Проскуряков, И. Бенуа, *ЖПХ*, 42, 672 (1969).
423. L. Dulog, A. Sanner, *Tetrahedron Letters*, 1966, 6353.
424. G. H. Anderson, J. C. Smith, *Canad. J. Chem.*, 46, 1561 (1968).
425. Н. Г. Костюк, М. С. Беленький, И. М. Лежнева, *Кинетика и катализ*, 10, 251 (1969).

426. В. П. Масленников, В. П. Сергеева, В. А. Шушунов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, 1965, стр. 59.
427. N. C. Dero, W. E. Billups et al., J. Org. Chem., 35, 3080 (1970).
428. J. Hoffmann, C. Boord, J. Am. Chem. Soc., 77, 3139 (1955); J. Hoffmann, Org. Syn., 40, 76 (1960).
429. Н. А. Соколов, Л. Г. Усов, В. А. Шушунов, ЖОХ, 40, 209 (1970).
430. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 1608.
431. R. Hiatt, T. Mill et al., J. Org. Chem., 33, 1421, 1428 (1968).
432. R. Hiatt, T. Mill, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 33, 1416 (1968).
433. A. Rieche, M. Schulz, K. Kirschke, Chem. Ber., 99, 3244 (1966); 100, 370 (1967).
434. R. C. P. Cubbon, C. Hewlett, J. Chem. Soc., 1968C, 2978.
435. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, А. В. Боболев, А. Я. Валендо, IV Международный конгресс по катализу, Москва, 1968.
436. A. Rieche, H. E. Seyfarth, F. Brand, Ann., 725, 93 (1969).
437. W. H. Richardson, V. F. Hodge, J. Org. Chem., 35, 4012 (1970).
438. W. H. Richardson, V. F. Hodge, Tetrahedron Letters, 1970, 2271.
439. H. Edward-O'Neal, W. H. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 92, 6553 (1970).
440. К. Р. Кореску, C. Mumford, Canad. J. Chem., 47, 709 (1969).
441. R. K. Razdan, V. V. Kane, J. Am. Chem. Soc., 91, 5190 (1969).
442. Е. Т. Денисов, Усп. хим., 40, 43 (1971).
443. V.-J. Karlojitzu, Chim. et ind., 100, 24 (1968).
444. К. И. Иванов, В. К. Савинова, Т. М. Куликовская, В. П. Шаховская, М. Г. Семенова, Нефтехимия, 9, 237 (1969).
445. A. Rieche, G. Hilgetat, G. Schramm, Chem. Ber., 95, 381 (1962).
446. Пат. США 2960526 (1960).
447. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, J. Org. Chem., 34, 968 (1969).
448. G. Sosnovsky, J. H. Brown, Chem. Rev., 66, 529 (1966).
449. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, Chem. a. Ind., 1966, 628; 1967, 1297.
450. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, K. Schitt, Synthesis, 1969, 38; J. Org. Chem., 35, 336 (1970).
451. R. Curci, R. Di Prete et al., in «Hydrogen-bonded Solvent Systems», Taylor and Francis Ltd., L., 1968, p. 303.
452. Г. А. Разуваев, Н. М. Лапшин, Н. В. Балуква, Ж. орг. хим., 4, 73 (1968).
453. A. Rieche, E. Schmitz, P. Dietrich, Chem. Ber., 92, 2239 (1959).
454. Y. Matsui, H. Naruse et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1909, 1910 (1970).
455. Пат. США 3449217 (1969).
456. Пат. ФРГ 1805002 (1969).
457. Л. Г. Булыгин, Г. Е. Занков, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 491.
458. Elektrochemische Werke München, Produkt List.
459. Trigonoх А-80, Noury and Van der Lande (проспект).
460. A. G. Pinkus, J. G. Lindberg, J. Org. Chem., 35, 2555 (1970).
461. Cumolhydroperoxid-80, Luperc organic Peroxide, Technisches Merkblatt, Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
462. t-Butyl Hydroperoxide-70, Lupeco Organic Peroxides, Product Bulletin 8.101-E, Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
463. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, ЖФХ, 42, 818 (1968).
464. К. Магуама, Т. Оtsuki, Т. Jwaо, J. Org. Chem., 32, 82 (1967).
465. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ЖФХ, 42, 1436 (1968).
466. Д. Г. Победимский, В. А. Беляков, Кинетика и катализ, 10, 64 (1969).
467. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 1181.
468. Д. Г. Победимский, П. И. Левин, З. Б. Челнокова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 2066.
469. Д. Г. Победимский, Канд. дисс., Ин-т хим. физики, 1969.
470. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 1720.
471. I. Minoura, T. Sugimura, T. Hirahara, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 562 (1967).

Глава 2

Перекиси

Собственно перекисями называют соединения общей формулы $R-OO-R'$, где R и R' — одинаковые или различные органические радикалы.

1. Методы получения

Перекиси синтезируют различными способами, исходя из гидроперекисей, перекиси водорода и автоокислением. Алкилирование гидроперекисей различными реагентами осуществляется методами, аналогичными применяющимся для получения гидроперекисей из перекиси водорода (см. гл. 1), а также в результате реакций, протекающих при каталитическом и термическом разложении гидроперекисей.

Синтез из гидроперекисей и спиртов. Конденсацию гидроперекисей со спиртами



обычно осуществляют в присутствии кислотных катализаторов — минеральных кислот¹⁻³, *n*-толуолсерной кислоты^{4, 5}, катионитов⁶, кислых солей серной и фосфорной кислот⁷, кислых глини⁷. Реакцию проводят без растворителя^{2, 8} или в среде уксусной кислоты, что способствует уменьшению доли побочно протекающего деструктивного кислотно-каталитического распада гидроперекисей^{1, 9-16}. Отгонка воды в виде азеотропной смеси способствует доведению реакции до конца¹⁵.

Изучена кинетика получения перекисей этим способом в среде уксусной кислоты¹³ (табл. 2.1).

Тормозящее влияние добавок воды, очевидно, является следствием изменения функции кислотности раствора. Величина $\lg w_0$ связана линейно с кислотностью среды H_0 .

Опытами с использованием ^{18}O было показано¹⁷, что реакция идет с разрывом связи $C-O$ спирта:

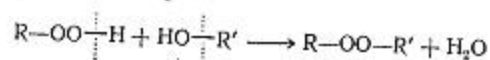


Таблица 2.1. Кинетика получения перекисей при взаимодействии диметилфенилкарбинола с различными гидроперекисями под действием $HClO_4$ в среде уксусной кислоты при 20 °C¹³

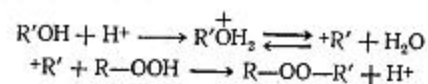
Концентрация воды в смеси для трет-бутилгидроперекиси составляет $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для кумилгидроперекиси $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л и для 1,1-дифенилэтилгидроперекиси $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Исходная гидроперекись (концентрация в смеси, моль/л)	Концентрация спирта, моль/л	$(HClO_4) \cdot 10^4$, моль/л	H_0 раствора $HClO_4$ в уксусной кислоте	$w_0 \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹
трет-Бутила (0,65)	0,67	12,2	—0,902	3,56
		6,1	—0,602	2,06
		3,05	—0,301	0,97
		1,35	+0,054	0,48
Кумила (0,70)	0,78	8,78	—0,752	4,16
		6,95	—0,649	3,87
		5,42	—0,541	2,52
		3,50	—0,349	1,79
		1,56	0	0,46
1,1-Дифенилэтила (0,40)	0,43	31,2*	—0,184*	0,7*
		319**	+0,190**	0,6**
		7,52	—0,566	1,2

* Данные для H_2SO_4 .

** Данные для HCl .

При этом Девис¹⁸ считает, что по аналогии с реакцией перекиси водорода со спиртом процесс протекает через стадию образования свободного карбоний-иона:

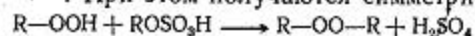


Однако прямые стереохимические исследования реакции гидроперекисей со спиртами отсутствуют, а экспериментальные данные, на основании которых сделан вывод о S_N1 -механизме реакции H_2O_2 со спиртом, подвергнуты критике¹⁹.

Кинетические характеристики реакции диметилфенилкарбинола с гидроперекисями трет-бутила, кумила и 1,1-дифенилэтила в растворе уксусной кислоты¹³ отвечают схеме, в которой не образуется свободный карбоний-ион и лимитирующей стадией процесса является взаимодействие протонированного спирта с гидроперекисью по механизму S_N2 . В частности, в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора кинетические данные реакции алкилирования гидроперекисей спиртами согласуются с механизмом промежуточного образования протонированной молекулы спирта. В продуктах синтеза перекисей из гидроперекисей и диметилфенилкарбинола в среде уксусной кислоты не обнаружен α -метилстирол, что также указывает на отсутствие свободных карбоний-ионов в реакционной смеси.

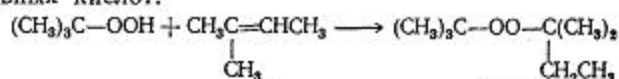
Однако в сильноокислой среде алкилирование гидроперекисей, возможно, протекает и с участием свободных карбоний-ионов²⁰.

Алкилирование гидроперекисей непредельными соединениями, алкилсерными кислотами и эфирами. Перекиси получают в виде побочных продуктов уже при получении гидроперекисей из алкилсерной кислоты и перекиси водорода в результате дальнейшего алкилирования^{2, 21, 22}. При этом получают симметричные перекиси:



В щелочной среде для алкилирования гидроперекисей используют и диалкилсульфаты²³⁻²⁷. Так, при действии диметилсульфата в метаноле на 9,10-дигидроперокси-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацен получен²⁸ ди-(9,10-метилперокси)-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацен с выходом 24%.

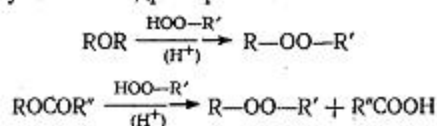
Алкилирование гидроперекисей олефинами разветвленного строения может быть осуществлено и без предварительного перевода последних в алкилсульфаты — непосредственно при смешении гидроперекиси и олефина в присутствии серной кислоты. Так, при действии 2-метилбутена-2 на *трет*-бутилгидроперекись в 0,5 М растворе серной кислоты в уксусной кислоте была получена *трет*-бутил-*трет*-амилперекись¹⁰. Реакция может быть осуществлена и в отсутствие растворителя^{29-32, 337} с гидроперекисями, устойчивыми к действию сильных кислот:



Применение *n*-толуолсерной кислоты вместо H_2SO_4 не уменьшает выхода перекисей. Изучена кинетика этой реакции³².

Присоединение гидроперекиси по двойной связи облегчается при наличии в α -положении эфирного кислорода и протекает обратимо³³. Для катализа реакции гидроперекиси *трет*-бутила с виниловыми эфирами достаточно добавить в их смесь несколько капель соляной, серной кислот^{33, 34}, *n*-толуолсерной кислоты³²¹, а к ацетатам кетона гидроперекиси присоединяются в эфирной среде без катализатора³⁵. Аналогично протекает присоединение гидроперекисей к непредельным карбоновым кислотам³²². Присоединение гидроперекисей к олефинам в присутствии органических гипохлоритов приводит к образованию β -галогенсодержащих перекисей³⁶⁻³⁸.

Перекиси можно также получить, расщепляя эфиры минеральной кислотой в присутствии гидроперекисей^{16, 39-43}:

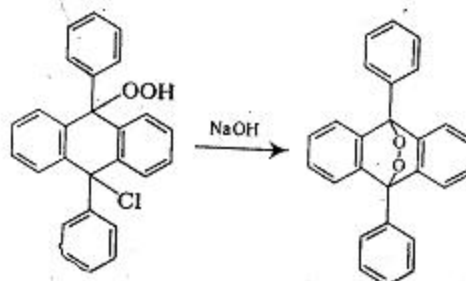


Вероятно, обе реакции протекают через стадию образования карбоний-иона³⁹ при расщеплении алкил-кислородной связи эфиров по механизму S_N1 и S_Ni .

Сольволиз хлорпроизводных гидроперекисей. Перекиси могут быть также получены при взаимодействии галоидных алкилов с гидроперекисями в щелочной среде или с солями гидроперекисей (солями щелочных металлов)⁴⁴⁻⁴⁶:



Под действием щелочи происходит образование и эндоперекисного мостика в молекуле⁴⁷:

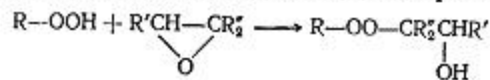


Синтез гидроперекиси из *трет*-бутилхлорида и перекиси водорода в присутствии серной кислоты сопровождается побочной реакцией: дальнейшим алкилированием образовавшейся гидроперекиси до перекиси *трет*-бутила⁴⁸. Майлс⁴⁸, удаляя HCl , выделяющийся при сольволизе хлорпроизводных гидроперекисей, под вакуумом получал соответствующие перекиси с выходом 85—100%.

Конденсация калиевой соли *трет*-бутилгидроперекиси с оптически активным α -фенилэтилбромидом в безводных условиях приводит к α -фенилэтил-*трет*-бутилперекиси с обращением конфигурации⁵⁰, что указывает на S_N2 -механизм реакции (в присутствии воды получается рацемат).

В среде метанола реакция калиевой соли *трет*-бутилгидроперекиси с *o*-хлорбензилхлоридом, алкилбромидом и пропилбромидом имеет суммарный второй порядок⁵¹, что также подтверждает для данной реакции механизм S_N2^* .

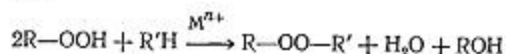
Действие на гидроперекиси эпокисей и диазометана. По реакции гидроперекисей с окисями олефинов легко получают различные β -оксидиалкилперекиси^{52, 53}:



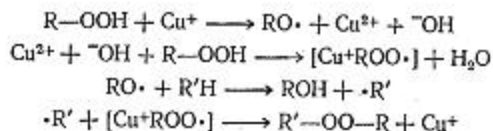
Метилирование гидроперекисей, чувствительных к действию кислот или щелочей, может быть осуществлено диазометаном; лучшими растворителями для этой реакции являются петролейный эфир и углеводороды^{43, 52}.

* Уоллинг получил⁵³ этил-*трет*-бутилперекись при действии этилбромидом на полученный окислением реактива Гриньяра *трет*- $C_4H_9OOMgCl$.

Взаимодействие гидроперекисей с органическими соединениями, содержащими подвижный водород, в присутствии солей металлов переменной валентности. Подобное взаимодействие в присутствии солей меди, кобальта и марганца приводит к получению разнообразных, обычно несимметричных, перекисей^{54-65, 67}.



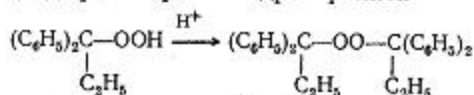
В частности, для реакции под действием Cu^+ можно предложить схему:



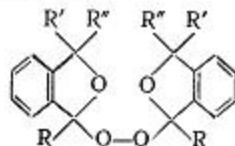
Данную реакцию широко использовали для получения перекисей, в основном, исходя из *трет*-бутил- и кумилгидроперекисей⁵⁹⁻⁶⁵. Перекиси получают также и при реакции гидроперекисей с соединениями, содержащими подвижный водород в присутствии тетраацетата свинца^{66, 69}.

Образование перекисей при распаде гидроперекисей. Разложение гидроперекисей приводит к образованию в числе прочих продуктов и перекисей. Так, нагревание кумилгидроперекиси в присутствии активированного угля дает до 40% перекиси кумила; в среде уксусной кислоты выход перекиси составляет 20—35%. Термическое разложение этой же гидроперекиси (при 110 °C) приводит к образованию до 50—60% перекиси⁶⁹.

Кислотно-каталитическое разложение гидроперекисей, содержащих сильную электронодонорную группу, приводит к гетеролизу связи C—O и образованию симметричных перекисей в результате алкилирования продуктом гетеролиза другой молекулы гидроперекиси^{10, 11}. Так, в частности, были получены соответствующие перекиси из 1,1-дифенилпропилгидроперекиси¹¹



из изохроманил-1-гидроперекиси⁷⁰. Из фталановых производных получены перекиси строения¹⁰⁸



При радиолизе растворов гидроперекисей гептила, изооктила и кумила в соответствующих углеводородах в отсутствие кислорода

образуются по нецепной реакции перекиси с выходом до 40—50%, считая на разложившуюся гидроперекись⁷¹.

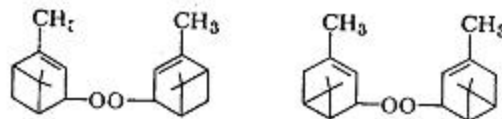
Реакции гидроперекисей с альдегидами и кетонами, приводящие к синтезу *гем*-диперекисей и других перекисей, рассмотрены в главе 3.

Синтезы на основе перекиси водорода. Образование перекисей алкилированием перекиси водорода методами, аналогичными применяемыми при синтезе гидроперекисей, но с избытком алкилирующего агента, очевидно, происходит через промежуточную стадию образования гидроперекисей. При этом достигаются достаточно высокие выходы перекисей с использованием в качестве алкилирующих агентов алкилсерных кислот, диалкилсульфатов, алкилметансульфонатов, спиртов и других соединений⁷²⁻⁷⁶.

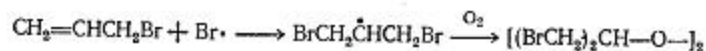
Автоокисление. Окисление органических соединений молекулярным кислородом также может в определенных условиях приводить к образованию перекисей. Так, перекись кумила была найдена в небольших количествах при окислении кумола⁷⁶⁻⁷⁸. Окисление изобутана в присутствии НВг приводит к образованию перекиси *трет*-бутила наряду с гидроперекисью *трет*-бутила и другими продуктами⁸⁰.

Окисление соединений, способных к диссоциации на радикалы или реагирующих с активными радикалами с образованием устойчивых радикалов, приводит к перекисным продуктам.

При окислении α -пинена и Δ^3 -карена обнаружены перекисные продукты⁷⁹.

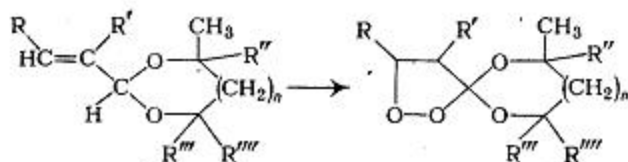


В присутствии галоидов олефины часто окисляются с образованием перекисей. Так, из стирола в присутствии иода образуется перекись β -иод- α -фенилэтила⁸¹. В продуктах бромирования аллилбромида в присутствии кислорода была найдена предельная перекись⁸²:



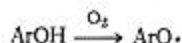
При окислении гидрированных пиренов⁸³, тетрафена⁸⁴, 9-фенилксантена⁸⁵, периконденсированных трициклических соединений⁸⁶, трифенилизондола⁸⁶, азотсодержащих гетероциклических производных⁸⁷⁻⁸⁹ и ряда других соединений RH , для которых можно ожидать образования высокоустойчивого радикала $R\cdot$, отмечено образование перекисных продуктов $R-OO-R$. Имеется сообщение⁸¹¹ о по-

лучении спиранных перекисей окислением соответствующих α -алкенилацеталей при невысокой температуре:



Перекиси, наряду с гидроперекисями, образуются при окислении фталанов^{91, 92} и ряда замещенных изохроманов⁹⁰.

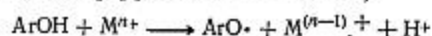
Автоокисление пространственно затрудненных фенолов



как и взаимодействие их с оксирадикалами, возникающими из разлагающихся перекисей



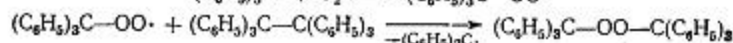
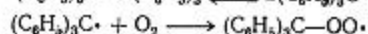
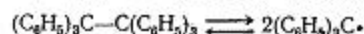
с неорганическими окислителями (двуокисью свинца, сульфатом церия, окисью серебра, ферроцианидом калия)



приводит к образованию феноксирадикалов, которые далее, димеризуясь, могут давать перекиси^{93-98, 104, 105}:



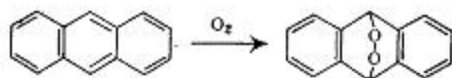
Окисление гексафенилэтана в растворе приводит к образованию перекиси^{99, 100}; реакция идет по цепному механизму¹⁰¹:



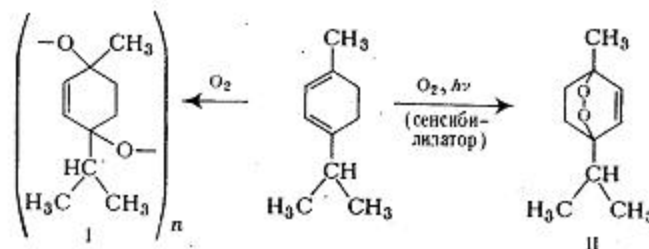
Перекись трифенилметила образуется и при генерировании трифенилметильных радикалов другими путями, например при взаимодействии трифенилхлорметана с цинком или серебром¹⁰².

Было синтезировано большое число перекисей окислением относительно стабильных радикалов типа триарилметила и диарилметила^{101, 103, 106-108}.

Окисление воздухом полициклических ароматических соединений, 1,3-диеновых ациклических и алициклических соединений приводит к образованию эндоперекисей (см. обзоры¹⁰⁹⁻¹¹², а также^{113-120, 312}). Так, антрацен в растворе сероуглерода на солнечном свете образует перекись антрацена¹¹³:



α -Терпинен в отсутствие света реагирует с кислородом, образуя полимерную перекись I¹¹⁹, а при фотосенсибилизированном окислении превращается в аскаридол II^{113, 120}:



Аскаридол является наиболее распространенной эндоперекисью. Он выделен из хеноподиевого масла и обладает антигельминтным действием. Эту перекись выпускают в промышленном масштабе и применяют в качестве инициатора полимеризации.

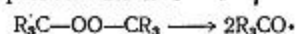
Автоокисление многих моноолефинов, способных к радикальной полимеризации, приводит к получению полимеров, содержащих в цепи перекисные группы (например, автоокисление 1,1-дифенилэтилена¹²⁷, стирола¹²⁸⁻¹³¹, α -метилстирола и других замещенных стиролов¹³² и ряда других олефинов¹³³).

Полимерная перекись тетрафторэтилена, содержащая группировку $(-\text{CF}_2-\text{OO}-\text{CF}_2-)_n$, образуется при введении кислорода под давлением в жидкий полифторэтилен¹³⁴.

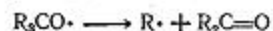
Важнейшие методы получения перекисей суммированы в сводной табл. 2.2.

2. Термический распад

При нагревании паров или растворов перекисей они распадаются с гомолитическим разрывом связи $\text{O}-\text{O}$



и далее оксирадикалы распадаются на кетон и алкильный радикал



или реагируют, как и радикалы $\text{R} \cdot$, с соединением, имеющим подвижный атом водорода, в том числе и с исходной перекисью. Индуцированное разложение особенно существенно при распаде чистой перекиси и в полимеризующихся системах^{156, 159}.

Кроме того, протекают реакции рекомбинации



диспропорционирования, присоединения к непредельным субстратам и другие¹³⁵⁻¹⁴¹.

В табл. 2.3 приведены данные о кинетике распада различных перекисей (см. также^{140, 149, 150}).

Продолжение табл. 2.2

Перекиси	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$(CH_3)_3C-OO-(CH_2)_2OH$	Окись этилена <i>трет</i> -бутилгидроперекись, $(C_2H_5)_2O$, КОН	33	—	33—38 (2)	0,9561	1,4249	265
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	<i>трет</i> -Бутилгидроперекись, этилвиниловый эфир, $SOCl_2$	93	—	33,5—35 (11)	—	1,3980	38
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Диэтилацеталь ацетальдегида, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	30	—	38—40 (11)	—	1,3985	43
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, $SOCl_2$	75	—	46,5—48 (5)	—	1,4070	38
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Изобутилвиниловый эфир, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, $SOCl_2$	85	—	21—23 (0,01)	—	1,4032	38
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Триэтиловый эфир ортоуксусной кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	73	—	29—31 (0,5)	—	1,408	41
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Диэтилацеталь кетена, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	49	—	47 (4)	—	1,406	35
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Ацетальдегид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl	51,5	—	21—22 (1)	0,9747	1,4160	301
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Этилвиниловый эфир <i>трет</i> -бутилгидроперекись, <i>трет</i> -бутилгидрохлорит	40	—	51 (4,5)	—	1,4225	38
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2OC_2H_5$	Винилэтиловый эфир, <i>трет</i> -бутилгидрохлорит, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	37	—	31—33 (0,01)	—	1,4240	38

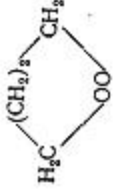
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Окись пропилена, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	33	—	36,6—37,1 (2,5)	0,9296	1,4184	265
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, изопропилобромид	38	—	52 (125)	0,801	1,3864	45
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Калиевая соль, <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, <i>n</i> -бутилбромид	29	—	52 (30)	0,819	1,4001	45
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	<i>n</i> -Масляный альдегид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl	52	—	51—52 (1)	0,9556	1,4250	301
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, изобутилбромид	30	—	53 (50)	0,809	1,3959	45
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Окись изобутилена, гидроперекись <i>трет</i> -бутила, КОН	33	—	37—37,5 (4)	0,9085	1,4165	265
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Изобутилен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4 , <i>трет</i> -бутилхлорид, 80%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	90	—	40 (55)	0,790	1,3890	29, 226, 267
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	<i>трет</i> -Бутиловый спирт, H_2O_2 , H_2SO_4	18	—	—	—	—	48
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	O-(Пентил-1)-метансульфонат, H_2O_2 , КОН	—	—	12—13 (2)	0,793	1,3872	2, 222—226
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	O-(2-Метилбутил-1)-метансульфонат, H_2O_2 , КОН	57	—	42 (1)	—	1,4168	75
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Этилвиниловый эфир, <i>трет</i> -амилгидроперекись, $SOCl_2$	50	—	54 (5)	—	1,4133	75
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	Этилвиниловый эфир, <i>трет</i> -амилгидроперекись, $SOCl_2$	54	—	41 (7)	—	1,4078	38
$(CH_3)_3C-OO-CH_2CH_2CH_2OH$	<i>трет</i> -Амилловый спирт, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, $HClO_4$	80	—	40—45 (35)	0,820	1,3920	13

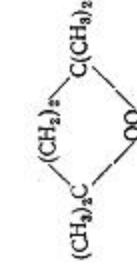
Продолжение табл. 2.2

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ C_2H_5	Изоамилены, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, H_2SO_4	—	—	125—127	—	1,3980	16
$CH_3CH_2C(CH_3)(CH_2-OO-C(CH_3)_3)$ CH_3	Изоамилен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	75	—	—	0,820	1,3940	267
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ C_2H_5	2-Метилбутен-1, гидроперекись <i>трет</i> -бутила, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	27	—	33—37 (0,05)	—	1,4277	38
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ C_2H_5	Изоамилены, 50%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	81	—	38—40 (12)	0,8214	1,4095	275
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ C_2H_5	<i>трет</i> -Амилловый спирт, 27%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	—	—	44 (10)	0,821	1,4095	22, 276
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ C_2H_5	2-Метилбутен-1, гидроперекись <i>трет</i> -амила, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	12	—	43—45 (2)	—	1,4383	38
$CH_3(CH_2)_5-OO-(CH_2)_5CH_3$	O-(Тетил-1)-метансульфонат, H_2O_2 , КОН	62	—	58 (0,5)	—	1,4248	75
$CH_3(CH_2)_5CH-OO-CH(CH_2)_5CH_3$ CH_3	O-(Тетил-2)-метансульфонат, H_2O_2 , КОН	28	—	39—44 (0,5)	—	1,4200	75
$CH_3(CH_2)_6-OO-(CH_2)_6CH_3$	O-(Тетил-1)-метансульфонат, H_2O_2 , КОН	72	—	78 (1)	—	1,4307	75
$CH_3(CH_2)_3CH-OO-C(CH_3)_3$ OC_2H_5	Диэтилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	70	—	45—46,5 (0,03)	—	1,4208 ($n_D^{19,1}$)	43, 74
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ $CH_3(CH_2)_3$	2-Метилгексанол-2, 65%-ная H_2SO_4 , 30%-ная H_2O_2	31	—	34 (0,1)	—	1,4238	233

$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2CHCH_2$	2,4-Диметилпентанол-2, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	79—90	—	37—38 (1)	—	1,4061 (n_D^{26})	187
$(CH_3)_2C=O-C(CH_3)_2$ $(CH_3)_3C$	Кислый 2,3,3-триметилбутил-2-сульфат, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	—	—	27—27,5 (4)	0,827	1,4150	21
$CH_3(CH_2)_2C-OO-C(CH_3)_3$ $CH_3(CH_2)_3$	3-Метилгексанол-3, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	93	—	39—40 (1)	—	1,4124	8
$CH_3(CH_2)_2C-OO-C(CH_3)_3$ C_2H_5	3-Метилгексанол-3, 3-метил-3-гидропероксигексан, 65%-ная H_2SO_4	—	—	42—43 (1)	—	1,4302	8
$(C_2H_5)_3C-OO-C(OC_2H_5)_2$ CH_3	Диэтилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	69	49—51	—	—	—	35
$(C_2H_5)_3C-OO-C(CH_3)_3$	Кислый 3-этилгидроперекись, 3-этил-3-гидропероксигексан	—	—	38—40 (20)	0,882	1,4405	21
$(C_2H_5)_2C-OO-C(CH_3)_3$ $CH_2CH_2CH_3$	3-Этилгексанол-3, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	88	—	52—53 (1)	—	1,4195	8
H_3C C_2H_5	3,4-Диметилгексанол-3, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	79—90	—	42—43 (2)	—	1,4199 (n_D^{25})	137
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_3)_3$ $CH_3(CH_2)_3$	Изооктилгидроперекись, изоктап, γ-облучение	—	—	—	—	—	71

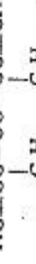
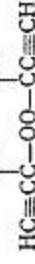
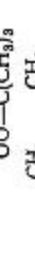
Продолжение табл. 2.2

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристики перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4-Метилгексаноил-4, трет-бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	40	—	53—54 (11)	—	1,4179	8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4-Этилгексаноил-4, трет-бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	39	—	53—54 (11)	—	1,4332	8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OO}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	O-(Тетрадецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , КОН, CH_3OH	—	36,5	—	—	—	279
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OO}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	O-(Гексадецил-1)-метансульфонат, 30%-ная H_2O_2 , КОН, CH_3OH	—	44—46	—	—	—	279
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OO}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	Ди-O-метансульфонат бутандиола-1,4, 30%-ная H_2O_2 , CH_3OH , MgSO_4	—	—40	61 (100)	1,009	1,4262	263
	2,4-Диметилпентандиол-2,4, 50%-ная H_2O_2	31	14	46 (25)	0,8890	1,4081	74

2,5-Диметилгександиол-2,5, 50%-ная H_2O_2

28	—26	44—45 (11)	0,9062	1,4251	74
----	-----	------------	--------	--------	----

Непредельный ряд



Калиевая соль трет-бутилгидроперекиси, аллилбромид

Октен-1, трет-бутилгидроперекись CuCl 3-Метил-3-гидропероксибутин-1, 3-метилбутин-1-ол-3, 70%-ная H_2SO_4 3-Метил-3-гидропероксибутин-1, 3-метилбутин-1-ол-3, 70%-ная H_2SO_4 5-Метил-5-гидропероксигексен-1-ин-3, трет-бутанол, 70%-ная H_2SO_4 5-Метилгексен-1-ин-3-ол-5, трет-бутилгидроперекись, 70%-ная H_2SO_4 5-Метилгексен-1-ин-3-ол-5, трет-амилгидроперекись, 70%-ная H_2SO_4

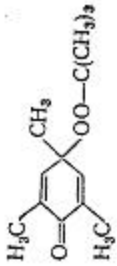
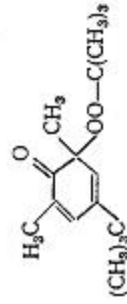
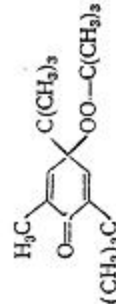
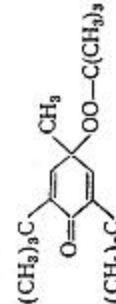
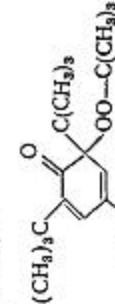
46	—	55 (75)	0,8262 (d_4^{25})	1,4015 (n_D^{25})	51
—	—	57 (2,5)	—	1,4243	54, 57
23	—	60 (76)	—	—	270
34	—	53—55 (2)	0,903 (d_4^{25})	1,4390 (n_D^{25})	270
20—25	—	28 (0,5)	0,867	1,4482	273
60	—	38 (1)	0,870	1,4510	273

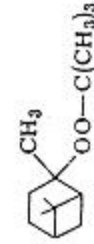
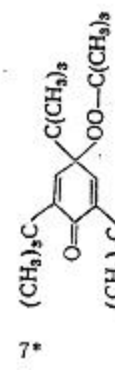
Продолжение табл. 2.2

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$(\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2)_2$	5-Метил-5-гидропероксигексен-1-ин-3, 5-метилгексен-1-ин-3-ол-5, 70%-ная H_2SO_4	—	—	58—59 (0,1)	0,918	1,4931	273
$\text{CH}_2=\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3 \quad \text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,5-Диметилгексен-1-ин-3-ол-5 <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4 , HCOOH	40—48	—	38 (1)	0,860	1,4463	299
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	5-Метилгексен-1-ин-3-ол-5, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 70%-ная H_2SO_4	50	—	37 (1)	0,869	1,4510	273
$(\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	5-Метил-5-гидропероксигексен-1-ин-3, 5-метилгексен-1-ин-3-ол-5, 70%-ная H_2SO_4	—	—	55 (0,1)	0,913	1,4510	273
$\text{CH}_2=\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \quad \text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,5-Диметилгексен-1-ин-3-ол-5, гидроперекись <i>трет</i> -бутила, H_2SO_4 , HCOOH	40—48	—	38 (3)	0,860	1,4505	299
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	5-Этилгексен-1-ин-3-ол-5, гидроперекись <i>трет</i> -бутила, H_2SO_4 , HCOOH	43	—	46 (1)	0,869	1,4538	299
$\text{CH}_2=\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2-Метил-5-этилгексен-1-ин-3-ол-5, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4 , HCOOH	40—48	—	45 (1)	0,863	1,4490	299
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	5-Пропилгексен-1-ин-3-ол-5, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	25	—	64 (1)	0,864	1,4555	299

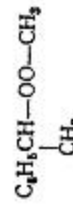
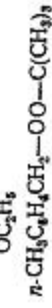
Антициклонический

	Циклогексанон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, CuCl	—	—	—	1,4500	57
	Циклогексен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, <i>трет</i> -бутилгипохлорит	18	—	39—41 (0,01)	1,4618	38
	Циклогексен, H_2O_2 , <i>трет</i> -бутилгипохлорит	—	57—59	—	—	38
	3-Бромциклогексен-1, калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиса, CH_3OH	45	—	63 (6)	—	51
	Циклогексен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, CuCl	—	—	35 (0,7)	1,4522	54
	Кислый 1-метилциклогексил-1-сульфат, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	38	—	28—29 (2,5)	1,4350	21
	2-Метилциклогексанон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, CuCl	90	—	66 (2)	1,4431	57
	Бисхлор[2,2,1]гептадиен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	—	—	42—43 (0,1)	1,4591 (n_D^{25})	272

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	2,4,6-Триметилфенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта, бензол	7	—	—	—	—	66
	2,6-Диметил-4- <i>трет</i> -бутилфенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта	13	—	—	—	—	55
	2-Метил-4,6-ди-(<i>трет</i> -бутил)-фенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта	26	—	—	—	—	55
	4-Метил-2,6-ди-(<i>трет</i> -бутил)-фенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта	—	—	—	—	—	281 280
	4-Метил-2,6-ди-(<i>трет</i> -бутил)-фенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта	32	—	—	—	—	55



Аскаридол (1,4-эндопероксид-1-метил-4-изопропилициклогексен-2)



2,4,6-Три-(<i>трет</i> -бутил)-фенол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, нафтенат кобальта	90 62	— 9	— —	— —	— —	— —	55 281
α -Пинен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H ₂ SO ₄	75	—	—	—	0,980	1,4682	267
Δ^3 -Карен, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, CuCl	—	68 (0,5)	—	—	0,9326	1,4749	63
Фотосенсибилизированное окисление α -терпинена	—	94,5 (10)	—	—	0,9882	1,4722	120

Арилсодержащие Производные бензола

Диметиланилин, *трет*-бутилгидроперекись, CuCl

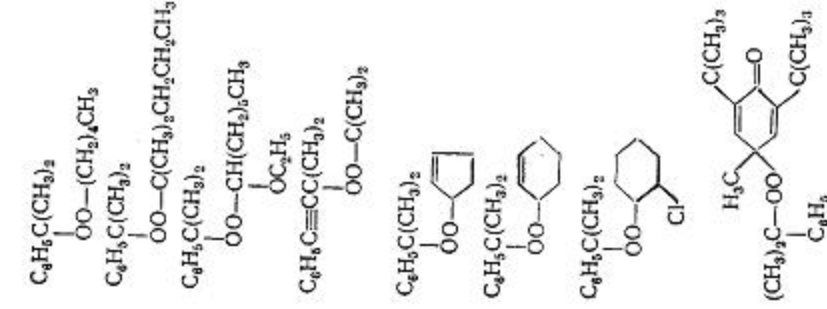
Диэтилацеталь бензальдегида, *трет*-бутилгидроперекись

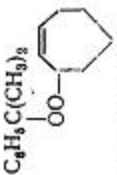
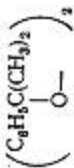
п-Ксилол, *трет*-бутилгидроперекись, CuCl

1-Фенилэтилгидроперекись, диазометан

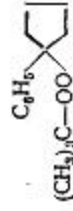
90	—	75 (10,1)	—	1,5160	57
73	—	—	—	1,4814 (n_D^{21})	43
85	—	—	—	1,4858	57
—	—	53 (1,5)	—	1,00861 1,50400	52

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$C_6H_5CH(OO-C(CH_3)_3)_2$	1-Фенилэтилбромид, калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси	—	56,3—57	—	—	1,4809	50
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-CH_3$	Кумилгидроперекись, диазометан	—	—	38 (0,2)	0,98513	1,49865	52
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-CH_2CH_3$	Диметилсульфат, натриевая соль кумилгидроперекиси	71	—	38 (0,2)	—	—	52
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-CH(CH_3)_2$	Триэтиловый эфир ортомуравьиной кислоты, кумилгидроперекись	60	—	76—77 (0,002)	—	1,488 (n_D^{21})	41
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-CH(OC_2H_5)_2$	Натриевая соль кумилгидроперекиси, бромистый этил, CH_3OH	—	—	41,5 (0,03)	0,9842	1,4960	46
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-CH(CH_3)_2CH_3$	Кумилгидроперекись, диэтилэтакальбутал	70	90 (0,02)	—	—	1,4822 (n_D^{18})	43
$C_6H_5C(CH_3)_2OO-C(CH_3)_3$	Кумол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, тетраацетат свинца	21	—	31 (0,025)	—	1,4790	294
	Кумол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, $HClO_4$	95	—	69 (2)	0,942	1,4792	13
	Кумол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, $CuCl$	95	—	40 (0,2)	—	1,4792	212
	α -Метилстирол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 65%-ная H_2SO_4	90	—	60 (2)	—	1,4800	57
	α -Метилстирол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, BF_3	79	—	—	0,942	1,4792	267
		78	—	51—52 (0,25)	—	—	293

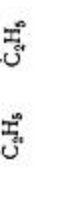
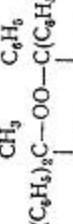
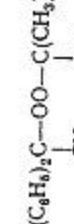
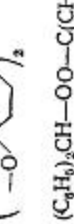
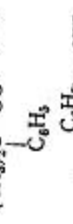
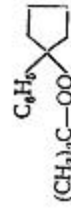


Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	
$C_6H_5C(CH_3)_3$ 	Кумилгидроперекись циклогептен, стеарат кобальта (II)	—	—	123—125 (2)	1,004	1,5142	60
$(C_6H_5C(CH_3)_2)_2$ 	Кумол, кумилгидроперекись, стеарат кобальта	35	40	—	—	—	60
	Кумол, кумилгидроперекись, $CuCl$	45	39	—	1,080	—	61
	Диметилфенилкарбинол, кумилгидроперекись, уксусная кислота, $HClO_4$	90—95	39	100	1,080	—	1, 13
	Диметилфенилкарбинол, кумилгидроперекись, кислые сульфаты и фосфаты, кислые глины или катиониты	77—98	39,0	100 (0,2)	1,0841	—	6, 7, 205, 212
	Диметилфенилкарбинол, H_2O_2 , H_2SO_4	94	—	—	—	—	43
	Кумол, кумилгидроперекись, тетраацетат свинца	40	39,5	—	—	—	294
	Кумилгидроперекись (нагревание в атмосфере азота)	58,3	—	—	—	—	69

Арилодержателе многоатомные, с изомеризованными ядрами



Фенилциклопентан, трет-бутилгидроперекись тетраацетат свинца	22	70	—	—	—	—	294
--	----	----	---	---	---	---	-----

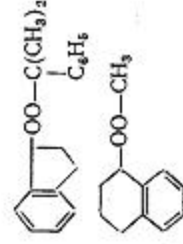


1-Гидроперокс-1-фенилциклопентан, кумол, тетраацетат свинца	46	66—67	—	—	—	—	294
Кумилгидроперекись, фенилциклопентан, тетраацетат свинца	34	66—67	—	—	—	—	294
Кумилгидроперекись, фенилциклопентан, тетраацетат свинца	66	—	—	—	—	1,5455	294
1-Фенилциклопентанол-1, 1-фенил-1-гидропероксциклопентан, n -толуолсульфоновая кислота	—	123—124	—	—	—	—	5
Бис-дифенилметилловый эфир, трет-бутилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	47	—	85 (0,001)	—	—	1,5463	39, 212
4-Метил-2,6-ди-(трет-бутил)-фенол, дифенилгидроперекись, нафтаген кобальта	53	—	—	—	—	—	55
Дифенилкарбинол, дифенилгидроперекись, n -толуолсульфокислота	—	112—113	—	—	—	—	174
1,1-Дифенилгидроперекись, диметилфенилкарбинол, уксусная кислота, $HClO_4$	80	—	—	1,074	1,5745	—	13
1,1-Дифенилпропилгидроперекись, $HCOOH$	—	140—140,5	—	—	—	—	11

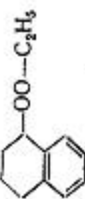
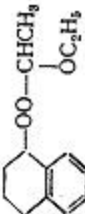
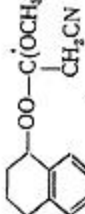
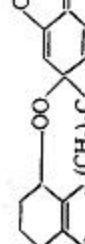
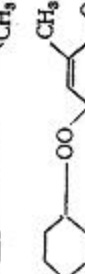
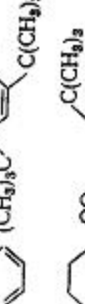
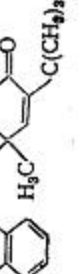
Перекиси	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_3$	Этилтрифенилметилловый эфир, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	49	69—71	—	—	—	39
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2CH_3$	Трифенилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	50	72—73	—	—	—	16, 17
$(C_6H_5)_3C-OO-CHC_6H_5$	Трифенилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	96	72—73	—	—	—	284
$(C_6H_5)_3C-OO-CH_2C_6H_5$	Трифенилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	86	73	—	—	—	49
$(C_6H_5)_3C-OO-CH_2CH_2C_6H_5$	Трифенилкарбинол, 3-метил-3-гидропероксигексан, H_2SO_4	—	50—52	—	—	—	16
$(C_6H_5)_3C-OO-C(OC_2H_5)_2$	Трифенилкарбинол, 1-фенилгидроперекись, H_2SO_4	—	85—86	—	—	—	16
$(C_6H_5)_3C-OO-CHC_6H_5$	Трифенилкарбинол, 1-фенилгидроперекись, уксусная кислота, H_2SO_4	—	—	—	—	—	182
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2$	Диэтилгидроперекись, уксусная кислота, H_2SO_4	46	72—73	—	—	—	35
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_3$	Трифенилкарбинол, 1-фенилпропилгидроперекись, уксусная кислота, H_2SO_4	60	78	—	—	—	282
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$	Изопропилтрифенилметилловый эфир, кумилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	53	169—170	—	—	—	39

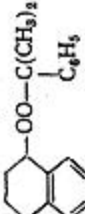

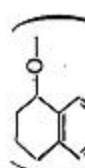
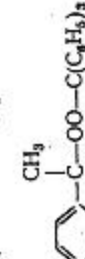
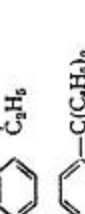
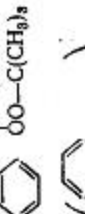
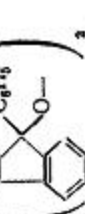
$(C_6H_5)_3C-OO-CH(C_6H_5)_2$	Трифенилкарбинол, кумилгидроперекись, H_2SO_4	—	168—169	—	—	—	16
$(C_6H_5)_3C-OO-CHC_6H_5$	Трифенилкарбинол, дифенилметилгидроперекись, H_2SO_4	—	86—88	—	—	—	16
$(C_6H_5)_3C-OO-CH(C_6H_5)_2$	Трифенилкарбинол, <i>п</i> -хлорфенилфенилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	—	129	—	—	—	282
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2$	Трифенилкарбинол, 1,1-дифенилгидроперекись, КОН	—	126—127	—	—	—	44
$(C_6H_5)_3C-OO-C(C_6H_5)_2$	Трифенилкарбинол, 1,1-дифенилпропилгидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	—	150—152	—	—	—	11
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2$	Окисление гексафенилэтана	—	—	—	—	—	99, 100
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2$	Дифенил- <i>п</i> -толилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, $HClO_4$	98	73—74	—	—	—	9
$(C_6H_5)_3C-OO-C(CH_3)_2$	Дифенил- <i>п</i> -нитрофенилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	90	119	—	—	—	284
$C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_2-OO-C(CH_3)_3$	Дифенилбифенилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, $HClO_4$	80	114—115	—	—	—	9

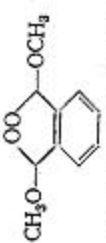
Арилодерживающие многоатомные, с конденсированными ядрами



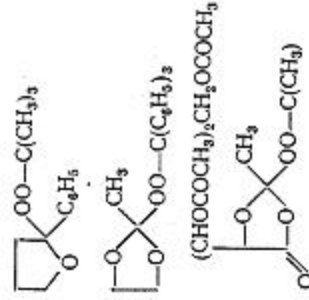
Кумилгидроперекись, гидринден, стеарат кобальта (II)	46	—	—	1,083	1,5610	—	60
Тетрагидроперекись, диа- <i>о</i> -метан	—	—	73 (0.4)	—	1,53567	—	52

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристики перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Натриевая соль тетрагидроперекиси, бромистый этил, CH_3OH	—	—	—	1,0696	1,5321	46
	Тетрагидроперекись, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SOCl_2	60	—	—	—	1,5104	38
	Диэтилацеталь ацетальдегида, тетрагидроперекись	71	—	—	—	—	43
	Диметилацеталь шпангетена, тетрагидроперекись, H_2SO_4	37	87	—	—	—	35
	2,6-Диметил-4- <i>трет</i> -бутилфенол, тетрагидроперекись, нафтаген кобальта	11	—	—	—	—	55
	2-Метил-4,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол, тетрагидроперекись, нафтаген кобальта	33	—	—	—	—	55
	4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол, тетрагидроперекись, нафтаген кобальта	55	—	—	—	—	55

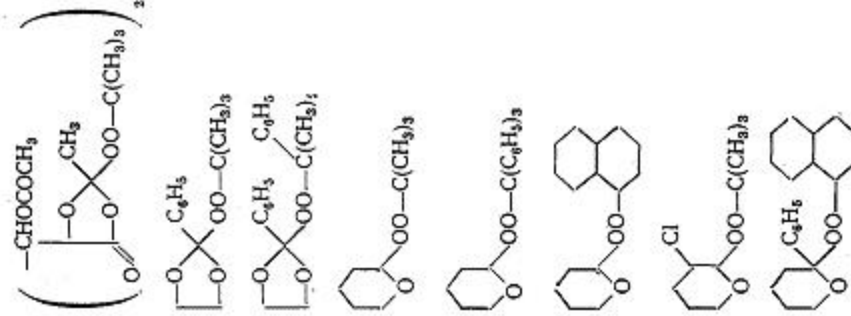
	Кумол, тетрагидроперекись, стеарат кобальта (II)	—	—	—	1,084	1,5675	60
	Трифенилкарбинол, тетрагидроперекись, H_2SO_4	—	91—92	—	—	—	61
	Тетралин, тетрагидроперекись, стеарат кобальта (II)	26	122—124	—	—	—	60
	Трифенилкарбинол, нафтилбутил-2-гидроперекись, H_2SO_4 , уксусная кислота	—	114	—	—	—	282
	Дифенил- α -нафтилкарбинол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, уксусная кислота, HClO_4	98	102—103	—	—	—	9
	9-Фенилфлуоренол-9, 9-фенил-9-гидропероксифлуорен	—	193	—	—	—	11
	3а-Гидроперокси-8-гидроперокси-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4-тетрафенил-1,2,3,4-тетраоксифлуорен, диметилсульфат, KOH	83	—	78 (0,04)	1,1039	1,5577	14

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Диоксибенз-1,2-диоксан, CH_3OH , H_2SO_4	72,9	102—105	—	—	—	269
9,10-Эндоперокс-9,10-дигидроантрацен	Окисление антрацена в CS_2 на свету	—	—	—	—	—	113
9,10-Эндоперокс-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацен	9,10-Дифенил-9-хлор-10-гидропероксидгидроантрацен, NaOH	—	—	—	—	—	47

Гетероциклические



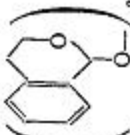
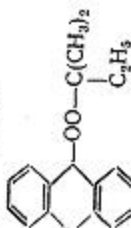
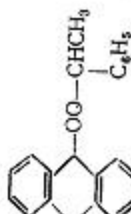
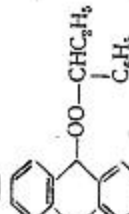
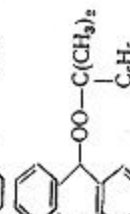

2-Фенил- Δ^2 -дигидрофуран, трет-бутилгидроперекись, HCl	>90	—	—	—	—	—	33
Этиленацеталь кетена, трифенилметилгидроперекись	54	139—140	—	—	—	—	35
Пента-О-ацетил-D-глюкозилхлорид, гидроперекись трет-бутилгидроперекиси	90	162—163	—	—	—	—	339



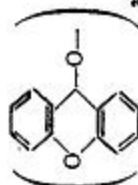
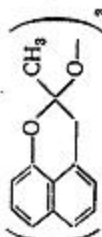

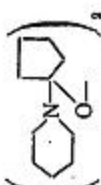
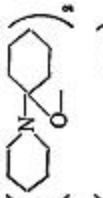
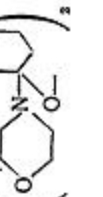
Дихлорангидрид тетра-О-ацетил-слизевой кислоты, трет-бутилгидроперекись	90	211—213	—	—	—	—	339
Метилэтиленовый эфир ортобензойной кислоты, трет-бутилгидроперекись	55	—	60—70 (0,001)	—	—	1,501 (n_D^{21})	41
Метилэтиленовый эфир ортобензойной кислоты, кумилгидроперекись, л-толуолсульфокислота	73	75—76	—	—	—	—	41
Дигидропиран, трет-бутилгидроперекись, HCl	>90	—	—	—	—	1,4730	33
Дигидропиран, трет-бутилгидроперекись, H_2SO_4	60—70	—	40—41 (2)	—	0,956 (d_4^{25})	1,4355 (n_D^{25})	254
Дигидропиран, трифенилметилгидроперекись	>90	111—113	—	—	—	—	33
Дигидропиран, декалигидроперекись, HCl	>90	45—47	—	—	—	—	33
Дигидропиран, трет-бутилгидроперекись, трет-бутилгипохлорит	36	—	48—49 (0,01)	—	—	1,4585	38
2-Фенил- Δ^2 -дигидропиран, декалигидроперекись, HCl	>90	112—113	—	—	—	—	33

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Дигидропиран, тетрагидроперекись, HCl	>90	56	—	—	—	33
	2-Фенил-Δ ² -дигидропиран, тетрагидроперекись, HCl	>90	117—118	—	—	—	33
	Дигидропиран, гидродерекись фенил-9-антронилла, HCl	—	146—146,5	—	—	—	33
	2-Фенил-Δ ² -дигидропиран, гидродерекись фенил-9-антронилла, HCl	—	163—164	—	—	—	33
	1,3,3-Триметилдигидро-перекись, алкансульфонилслова 2,4,4-Триметилхроманол-2, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	—	156	—	—	—	285
		—	156	—	—	—	285

	1-Этоксиназохроман, этилгидроперекись, H ₂ SO ₄	83 } 52 }	—	70 (0,01)	1,119	1,5265	40
	1-Хлориназохроман, этилгидроперекись		49	—	—	—	35
	Дигидроацеталь, 1-гидроперокси-изохроман	75	39	—	—	—	40
	1-Этоксиназохроман, трет-бутилгидроперекись, H ₂ SO ₄	94	61	—	—	—	40
	1-Этоксиназохроман, кумилгидроперекись, H ₂ SO ₄	85	90	—	—	—	40
	1-Этоксиназохроман, тетрагидроперекись, H ₂ SO ₄	75		—	—	—	40

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Изохроманил-1-гидроперекись, минеральная кислота	90	—	—	—	—	70
	Ксантидрол, трет-амилгидроперекись	—	41—42	—	—	—	16
	Ксантидрол, 1-фенилэтилгидроперекись	—	84—86	—	—	—	16
	Ксантидрол, 1-фенилэтилгидроперекись, H ₂ SO ₄ , уксусная кислота	—	81—84	—	—	—	182
	Ксантидрол, 1-фенилпропилгидроперекись, H ₂ SO ₄ , уксусная кислота	60	69—70	—	—	—	282
	Ксантидрол, кумилгидроперекись	—	97—98	—	—	—	16

	Ксантидрол, 1-фенилбутилгидроперекись, H ₂ SO ₄ , уксусная кислота	78	68,5	—	—	282
	Ксантидрол, 2-фенилбутил-2-гидроперекись	—	82—83	—	—	16, 283
	Ксантидрол, дифенилметилгидроперекись	—	117	—	—	16
	Ксантидрол, 1,1-дифенилпропангидроперекись	—	86—87	—	—	11
	Ксантидрол, тетрагидроперекись	—	125	—	—	16
	Ксантидрол, 9-фенилфлуоренил-9-гидроперекись	90	123	—	—	11

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Ксантидрол, гидропероксиксантидрол	—	152—153	—	—	—	16
	1-Метилнафталилен, H_2O_2 , уксусная кислота, HSO_4	—	162—168	—	—	—	286
	Дюксан, <i>tert</i> -бутилгидроперекись, $CaCl_2$	50	—	55 (0,25)	—	1,4325	57
	1-Пиперидилликлопентен-1, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	27	73—75	—	—	—	278
	1-Пиперидилликлогексен-1, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	36	72—74	—	—	—	278
	1-Морфолинликлогексен-1, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	74	86—87	—	—	—	278

1-Морфолилаццопентен-1, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	36	88—90	—	—	278
Диперексис					
$\text{N,N}'$ -Диоксиметиламочевина, <i>трет</i> -бутилдиперексис, H_2SO_4	60	150	—	—	274
Дивинил, <i>трет</i> -бутилдиперексис, нафтенат кобальта	—	—	35 (0,05)	—	54
2,5-Диметил-2,5-дигидропероксигексин-3, <i>трет</i> -бутиловый спирт, 70%-ная H_2SO_4	88,3	—	65—67 (2)	0,881 (d_4^{25})	270
<i>м</i> -Бис-(β -оксипропил)-бензол, гидроперексис <i>трет</i> -бутила, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, <i>п</i> -толуолсерная кислота	82	49—52	—	0,9361 (d_4^{25})	298
Смесь <i>м</i> - и <i>п</i> -диизопропилбензолов, <i>трет</i> -бутилдиперексис, 62,5%-ная H_2SO_4	80	—	—	—	304

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Тетрафенил-1,4-ди-(хлорметил)-бензол, трет-бутилгидроперекись	—	154—155	—	—	—	49
	Трифенилхлорметан, 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексан	98	162—163	—	—	—	49
	9,10-Дигидроперокси-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацен, диметилсульфат	24	223—225	—	—	—	25, 28

Различия в величинах $E_{\text{акт}}$ для некоторых перекисей доходят до 10 ккал/моль, однако разница в величинах констант скоростей распада много меньше, что обусловлено компенсирующим эти различия изменением величины предэкспоненциального множителя A . Для распада различных перекисей хорошо соблюдается линейная зависимость $\lg A$ от величины $E_{\text{акт}}$, описываемая уравнением, общим для реакций в жидкой и газовой фазах

$$\lg A (\text{сек}^{-1}) = 0,45 E_{\text{акт}} (\text{ккал/моль}) - 1,0$$

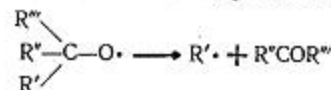
согласно которому¹⁴¹ при 210 °C — «изокинетической температуре» — константы скорости распада всех перекисей должны быть одинаковы и равны 0,1 сек⁻¹.

Эффективность выхода радикалов в объем, измеренная методом ингибиторов, при распаде перекисей в углеводородном растворе для различных перекисей равна (при 110 °C)¹⁵¹:

Перекись трет-бутила	0,45
трет-Амил-трет-бутилперекись	0,5
Пинил-трет-бутилперекись	0,85
Кумил-трет-бутилперекись	0,6
Перекись кумила	0,5
1,1-Дифенилэтилкумилперекись	0,65

Факторы, снижающие реакционную способность образующихся радикалов (сопряжение, стерические препятствия рекомбинации), способствуют увеличению эффективности выхода радикалов в объем.

На эту величину помимо реакционной способности оксидрадикала должна также влиять легкость последующего распада



реакционная способность радикала R' , а также вязкость среды и другие факторы, определяющие скорость реакции в «клетке» растворителя.

Исследовано термическое разложение перекиси трет-бутила в растворе под высоким давлением^{249, 305, 306}. С увеличением давления от атмосферного до 4000 атм величина $E_{\text{акт}}$ распада возрастает от 36 до 41 ккал/моль. Найдено, что при 120 °C разность объемов переходного состояния в исходной перекиси $\Delta V_{\text{акт}}$ составляет в толуоле 5,4; в циклогексане 6,7; в бензоле 12,6 и в четыреххлористом углероде 13,3 см³/моль. Различия величин $\Delta V_{\text{акт}}$ обусловлены различиями вязкости среды и скоростей реакций трет-бутоксидрадикалов с растворителями³⁰⁵. С ростом температуры величина $\Delta V_{\text{акт}}$ уменьшается.

Помимо перекисей, указанных в табл. 2.3, исследовано термическое разложение и ряда других перекисей. Распад замещенных симметричных перекисей циклогексдиен-2,5-он-4-ила-1 происходит как с первоначальным разрывом O—O-, так и C—O-связей^{31, 142, 143}.

Нагревание эндоперекисей приводит не только к регенерации исходных O₂ и диенового углеводорода, но и к распаду на радикальные продукты. Эндоперекиси могут инициировать полимеризацию

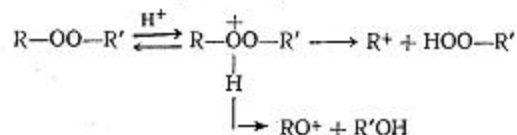
118

стирола¹⁴⁴. Нагревание аскаридола без растворителя приводит к образованию этана, этилена и пропилена¹⁴⁵, а при разложении в растворе аскаридол превращается в эпоксиэфир¹⁴⁶.

Полиперекиси, получаемые из олефинов и кислорода, разлагаются с образованием большой гаммы продуктов. Так, полиперекись стирола разлагается по крайней мере по двум направлениям с образованием в одном случае бензальдегида и формальдегида, а в другом — α -оксиацетофенона, фенилэтиленгликоля и фенилглиоксала¹⁴⁷. Полиперекись кетена разлагается на кетон и углекислый газ¹⁴⁸.

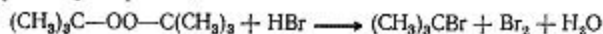
3. Каталитическое разложение

Под действием протонных кислот перекиси могут претерпевать гетеролиз как связей $O-O$, так и $R-O^{10, 163}$:

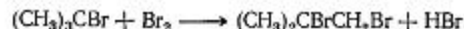


Далее ион RO^+ претерпевает распад с перегруппировкой.

Метилалкилперекиси, перекись *трет*-бутила сравнительно устойчивы к действию сильных минеральных кислот^{2, 75, 167}. Однако в газовой фазе хлористый водород катализирует распад перекиси *трет*-бутила^{164, 165}. В жидкой фазе эта перекись легко вступает¹⁶⁶ в экзотермичную реакцию с HBr:



И далее



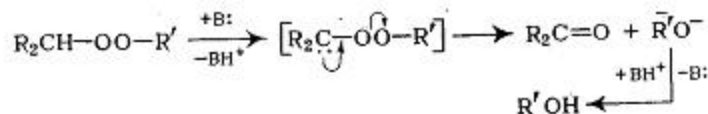
Последняя реакция катализируется перекисью *трет*-бутила.

Перекиси, содержащие арилкильные радикалы, сравнительно легко расщепляются под действием кислот^{1, 168, 169}. Так, перекись кумила под действием HClO_4 в среде уксусной кислоты разлагается на ацетон, фенол и α -метилстирол.²¹² Трифенилметил-*трет*-бутилперекись распадается под действием бензолсульфокислоты ($E_{\text{акт}} = 18.2 \text{ ккал/моль}$)³²⁰

Гетеролитическое кислотное расщепление связи алкил-кислород может привести при высокой электронодонорной способности радикала R к образованию свободного карбоний-иона¹⁰.

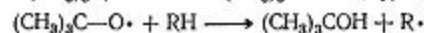
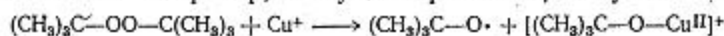
Трехфтористый бор образует с перекисью *трет*-бутила комплекс^{170, 318}, который далее распадается с гетеролизом связи алкил — кислород. Образующийся *трет*-бутил-катион или теряет протон, или вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом. Триалкилалюминий также образует с перекисями комплексы, которые распадаются как с разрывом связей С—О, так и О—О³⁰⁹. При разложении перекиси *трет*-бутила под действием $AlCl_3$ в среде толуола в продуктах обнаружены крезолы и *трет*-бутилтолуолы¹⁷¹.

Щелочи, этилат натрия, пиридин и другие основания расщепляют вторичные перекиси с гетеролизом связи $O-O^{45, 172-174, 323}$ до спиртов и кетонов. Поскольку перекись *трет*-бутила инертна к действию щелочей и пиперидина², можно думать, что наличие атома водорода хотя бы у одного из α -углеродных атомов (по отношению к пероксигруппе) является необходимым условием для реакции с основанием (В). Согласно¹⁷³, гетеролиз основанием осуществляется по синхронному механизму S_N2 :



Для распада бензил-трет-бутилперекиси под действием третичных аминов также предложен S_N2 -механизм*. Перекись кумила сравнительно устойчива к действию щелочей.

Диалкилперекиси разлагаются под действием ионов металлов переменной валентности (меди, кобальта, железа, марганца); при этом образуются алкоксипроизводные металла в состоянии высшей валентности¹⁸⁷. Например, в случае перекиси *трет*-бутила



Ион $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}]^+$ способен, кроме того, к реакции замещения *трет*-бутоксигруппы на группу RO спиртов и к реакциям одноэлектронного окисления алкильных³²⁶ и ацильных³²⁷ радикалов.

4. Реакции перекисей

Восстановление. Перекиси восстанавливаются сравнительно труднее, чем другие классы органических перекисных соединений. Особенно стабильны в этом отношении перекиси, в которых к группе —ОО— примыкают третичные радикалы^{2, 175}. Продуктами восстановления перекисей являются соответствующие спирты. Восстановление перекисей можно осуществлять при гидрировании над палладиевой чернью¹⁷⁵, над никелем Ренея^{2, 144}, обработкой цинком в уксусной кислоте^{40, 182}, при действии иодистоводородной кислоты^{175, 183, 184}, хлористого олова¹⁷⁸ и треххлористого титана¹⁷⁷.

Однако аллюмогидрид лития восстанавливает этил-*трет*-бутил-перекись, аскариндол, перекись *трет*-бутила и другие перекиси, лишь при достаточно высокой температуре¹⁷⁸ (например, при 55 °C диалкилперекиси почти не восстанавливаются этим путем¹⁷⁹):



* Отмечено разложение под действием оснований эфира 2-(*трет*-бутилперокси)-2-метилпропионовой кислоты, для которого предложен иной механизм распада (через стадию образования ионной пары)³¹⁹.

вносить небольшой вклад при распаде в газовой фазе и нагревание паров перекиси *трет*-бутила может привести к цепному распаду, переходящему во взрыв²²⁸. Нагревание смеси паров перекиси с воздухом приводит к самовоспламенению²³².

Разложение чистой перекиси в жидкой фазе происходит в значительной степени индуцированно^{191, 233}. Распад паров перекиси *трет*-бутила ускоряется четыреххлористым углеродом вследствие цепной реакции, протекающей с участием атомов хлора²³⁴. Аналогичный катализ распада наблюдался в присутствии винилхлорида²³⁵.

Перекись *трет*-бутила широко используют в качестве источника метильных и *трет*-бутоксильных радикалов в растворе. В этой связи описано термическое разложение ее в различных средах: углеводородах^{236, 237, 242, 243}, аминах²⁴¹, сложных эфирах²⁴⁴ и прочих^{160, 244-248}.

В растворах разложение перекиси *трет*-бутила происходит мономолекулярно и лимитирующей стадией является разрыв связи O—O*, суммарная скорость процесса мало зависит от состава растворителя^{167, 191, 236}. Распад перекиси в растворах ускоряется под действием различных добавок (аминов²⁴⁰, хлорсодержащих соединений²³⁵, эфиров²³⁵). В спиртовых и аминных средах наряду с мономолекулярным распадом наблюдается индуцированное разложение с участием радикалов, образующихся из растворителя^{238, 239}. Распад перекиси в бензоле в присутствии стабильных нитроксильных радикалов (связывающих алкилрадикальные продукты разложения) протекает с той же $E^{акт}$, что и в отсутствие этих стабильных радикалов²¹⁷.

Отмечен индуцированный распад перекиси в стироле²³⁷. Разложение перекиси, впрыснутой в твердые таблетки КВг, протекает²⁵⁰ со скоростью и энергией активации, близкими к величинам, наблюдаемым в растворе.

Обобщение имеющихся данных приводит к заключению²³⁷, что энергия разрыва связи O—O в перекиси *трет*-бутила соответствует 37,0 ккал/моль.

Техническая перекись *трет*-бутила выпускается обычно с содержанием перекиси в продукте^{218-219, 330, 331} не ниже 95—97% (подробнее см. табл. 7.1). Некоторые сравнительные характеристики перекиси как инициатора полимеризации и отверждающего агента приведены в²¹⁹.



Перекись кумила $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Помимо основных физико-химических характеристик, приведенных в табл. 2.2, укажем на температуру сублимации 100 °C (при 0,2 мм рт. ст.); n_D^{25} переохлажденной жидкости, равный¹ 1,5860.

В табл. 2.4 приведена растворимость перекиси в различных растворителях при разной температуре.

* Значения $\Delta H^{акт}$ термического распада в различных растворителях линейно уменьшаются²⁰⁸ с ростом $\Delta S^{акт}$.

Таблица 2.4. Растворимость перекиси кумила в различных растворителях при разной температуре^{1, 204}

Растворитель	Растворимость, вес. %				
	при -30 °C	при -10 °C	при 0 °C	при 10 °C	при 20 °C
Этанол 96%-ный	—	6,8	12,7	37,5	197
Этанол 88%-ный	—	3,9	7,0	18,9	—
Этанол 72%-ный	—	<1,6	3,8	5,5	—
Метанол	2,4	4,5	6,6	23,1	25,1
Бензол	—	—	63,0	—	76,1
Толуол	26,1	38,0	54,3	88,8	—
Кумол	23,7	26,2	44,3	67,4	—
Петролейный эфир	7,3	26,2	40,2	51,5	67,1
Диэтиловый эфир	24,8	33,2	44,4	76,7	—
Четыреххлористый углерод	15,0	—	23,4	34,7	58,5
Ацетон	18,9	37,5	—	—	—

Наиболее чистую перекись получают при конденсации кумилгидроперекиси с диметилфенилкарбинолом в среде уксусной кислоты в присутствии HClO_4 ^{1, 13}. На этом методе основана и технология получения перекиси кумила²⁰³.

Караш²⁰⁴ отмечает возможность использования для катализа конденсации кумилгидроперекиси с диметилфенилкарбинолом органических сульфокислот и катализатора Фриделя — Крафта.

Данные по кинетике термического распада перекиси кумила приведены в табл. 2.3.

Исследовано вулканизующее действие перекиси на различные полимеры²⁰⁷⁻²¹⁰.

Перекись кумила выпускают как в чистом виде, так и в виде смесей^{218-219, 330} (подробнее см. табл. 7.1).

Литература

1. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **15**, 753 (1950).
2. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 205 (1946).
3. Пат. США 2403758, 2403771 (1946).
4. Пат. США 2668180 (1954).
5. D. H. Hey et al, J. Chem. Soc., **1957**, 1054.
6. T. Yasigoro, H. Shohai, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 2079 (1961).
7. T. Yasigoro, Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 837 (1960).
8. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1193 (1962).
9. F. P. Lossing, A. W. Tickner, J. Chem. Phys., **20**, 907 (1952).
10. A. G. Davies, R. V. Foster, R. Nery, J. Chem. Soc., **1954**, 2204.
11. M. Bassey, E. Buncl, A. G. Davies, J. Chem. Soc., **1955**, 2550.
12. A. G. Davies, J. Kenyon, K. Thaker, J. Chem. Soc., **1957**, 3151.
13. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Ж. орг. хим. (в печати).
14. W. Treibs, E. Heyner, Chem. Ber., **94**, 1915 (1961).
15. Англ. пат. 896813 (1962).
16. A. G. Davies, R. V. Foster, A. M. White, J. Chem. Soc., **1954**, 2200.

17. M. Basse, C. A. Buntin et al., *J. Chem. Soc.*, 1955, 2471.
18. А. Г. Девис, в сб. «Катализ», Труды I Международного конгресса по катализу, под ред. А. А. Баландина, А. М. Рубинштейна, Издательство, 1960, стр. 406.
19. S. Shio, E. Tsutsumi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 582 (1960).
20. A. Rieche, *Angew. Chem.*, 73, 57 (1961).
21. N. A. Milas, L. H. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1938 (1966).
22. N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 643 (1966).
23. A. J. Harris, A. G. Egerton, *Proc. Roy. Soc.*, 168A, 1 (1938).
24. R. J. Leadbeater, *Bull. Soc. chim. France*, 1956, 1285.
25. C. Pinazzi, *C.r.*, 226, 929 (1948).
26. A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, *Chem. Ber.*, 91, 1935 (1958).
27. J. W. Davies, G. Harris, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3193.
28. C. Pinazzi, *Ann. chim. (Paris)*, 7, 433 (1962).
29. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Л. И. Салькова, авт. свид. СССР 156552 (1963); Бюлл. изобр., № 16 (1963).
30. S.-O. Lawesson, G. Soznowsky, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 75, 343 (1963).
31. В. Д. Походенко, Л. Н. Гнатюк, *ДАН СССР*, 149, 321 (1963).
32. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, *Нефтехимия*, 6, 733 (1966).
33. J. Rigaudy, G. Izoret, *C.r.*, 236, 2086 (1953).
34. N. A. Milas, R. L. Peeler, O. L. Magell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2322 (1954).
35. E. Schmitz, A. Rieche, E. Beyer, *Chem. Ber.*, 94, 2921 (1961).
36. Пат. ФРГ 1048054 (1959).
37. Пат. ФРГ 1079637 (1960).
38. K. Weissert, M. Lederer, *Chem. Ber.*, 96, 77 (1963).
39. A. Davies, R. Feld, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4669.
40. A. Rieche, E. Schmitz, *Chem. Ber.*, 90, 1225 (1957).
41. A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, *Chem. Ber.*, 91, 1935, 1942 (1958).
42. Пат. ФРГ 1083821 (1960).
43. A. Rieche, C. Bischoff, *Chem. Ber.*, 94, 2457 (1961).
44. K. Ziegler, P. Herte, *Lieb. Ann.*, 551, 206 (1942).
45. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 338 (1950).
46. К. И. Иванов, Т. А. Благова, *ЖОХ*, 22, 784 (1952).
47. C. Pinazzi, *C.r.*, 225, 1012 (1947); 226, 929 (1948).
48. H. Ross, R. Hüttel, *Chem. Ber.*, 89, 2641, 2644 (1956).
49. N. A. Milas, R. J. Klein, D. G. Orphanos, *Chem. a. Ind.*, 1964, 423, пат. США 3505363. (1970).
50. N. Kornblum, H. E. De La Mare, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3079 (1952).
51. T. W. Campbell, G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1788 (1951).
52. H. Hock, H. Kropf, *Chem. Ber.*, 88, 1544 (1955).
53. C. Walling, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6032 (1955).
54. M. S. Kharasch, P. Rauson, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 18, 322 (1953).
55. A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3211.
56. R. E. Rebert, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 20, 574 (1952).
57. M. S. Kharasch, A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24, 72 (1959).
58. M. S. Kharasch, G. Sosnowsky, *Tetrahedron*, 3, 105 (1958).
59. Пат. ФРГ 1124495 (1962).
60. W. Treibs, G. Pellmann, *Chem. Ber.*, 87, 1201 (1954).
61. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Н. И. Третьякова, авт. свид. СССР 136350 (1961); Бюлл. изобр., № 5 (1961); Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 471 (1964).
62. R. Le Lande, C. Filliatre, *Bull. Soc. chim. France*, 1962, 792.
63. L. Borowiecki, *Roczn. Chem.*, 37, 921 (1963).
64. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Н. И. Третьякова, авт. свид. СССР 136350 (1960); Бюлл. изобр., № 5 (1961).
65. D. Gasztuch, A. Burghardt, Z. Kulicki, *Zesz. nauk. Politechn. Slaskiej*, № 29, 11 (1966); *РЖХим*, 1967, реф. 3Н153.
66. M. R. Barusch, J. Q. Payne, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1987 (1953).
67. J. K. Kochi, *Tetrahedron*, 18, 483 (1962).
68. H. Hock, H. Kropf, *Chem. Ber.*, 91, 1681 (1958).
69. И. И. Шебалин, В. А. Симанов, авт. свид. СССР 165164 (1964); Бюлл. изобр., № 18 (1964).
70. A. Rieche, E. Schitz, *Chem. Ber.*, 90, 1094 (1957).
71. М. Ф. Романцев, В. В. Сараева, авт. свид. СССР 165165 (1964); Бюлл. изобр., № 18 (1964); М. Ф. Романцев, В. В. Сараева, О. А. Мищенко, *ЖФХ*, 39, 2599 (1965); М. Ф. Романцев, В. В. Сараева, *ЖФХ*, 40, 2798 (1966).
72. P. Nangia, S. W. Benson, *J. Org. Chem.*, 27, 1882 (1962).
73. A. Rieche, *Chem. Ber.*, 61, 951 (1928).
74. R. Criege, G. Paulig, *Chem. Ber.*, 88, 712 (1955).
75. F. Welch, H. R. Williams, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 551 (1955).
76. H. S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4548 (1959).
77. В. Л. Антоновский, Б. И. Макалец, *ДАН СССР*, 140, 1070 (1961).
78. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Изд. «Химия», 1963, стр. 64.
79. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Учен. зап. Белорусского гос. ун-та (Минск), Сер. хим., вып. 24, 1955, стр. 6; вып. 29, 1956, стр. 19.
80. F. F. Rust, W. E. Vaughan, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2595 (1949); E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2597 (1949).
81. D. S. Trifan, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5573 (1959).
82. K. Bockemüller, L. Pfeuffer, *Ann.*, 537, 178 (1939).
83. W. Treibs, G. Mann, *Chem. Ber.*, 91, 1910 (1958).
84. W. Treibs, J. Thörmer, *Chem. Ber.*, 90, 94 (1957).
85. G. Mann, *J. prakt. Chem.*, 20, 210 (1963).
86. W. Theilacker, W. Schmidt, *Ann.*, 605, 43 (1957).
87. B. F. Sugar, *J. Chem. Soc.*, 1967B, 428.
88. A. Hirsch, D. G. Orphanos, *Canad. J. Chem.*, 44, 2109 (1966).
89. A. Rieche, E. Höft, H. Schmitz, *Chem. Ber.*, 97, 195 (1964).
90. A. Rieche, E. Schmitz, *Chem. Ber.*, 90, 1082 (1957); A. Siegel, S. Coburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5494 (1951).
91. I. Entel, C. H. Ruoff, H. C. I. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 441 (1952).
92. A. Rieche, *Angew. Chem.*, 70, 251 (1958).
93. Л. М. Стригун, Л. С. Вартамян, Н.-М. Эмануэль, Усп. хим., 37, 969 (1968).
94. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. А. Бидзе, Усп. хим., 37, 998 (1968).
95. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, Изд. «Мир», 1966, гл. 9.
96. U. Ley, E. Müller, A. Schlechte, *Chem. Ber.*, 90, 1530 (1957).
97. C. D. Cook, C. D. Depatie, *J. Org. Chem.*, 24, 1144 (1959);
98. D. A. Bolon, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3148 (1966).
99. C. Gomberg, *Ber.*, 33, 3150, 3154 (1900).
100. W. A. Waters, *The Chemistry of Free Radicals*, 2nd ed., Oxford University Press, 1948.
101. K. Ziegler, *Lieb. Ann.*, 479, 277 (1930); 504, 131, 162 (1933); 551, 187, 213 (1942).
102. M. Gomberg, *Ber.*, 34, 2731 (1901).
103. M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 36, 1144 (1914); *Chem. Rev.*, 1, 91 (1924); 2, 301 (1925).

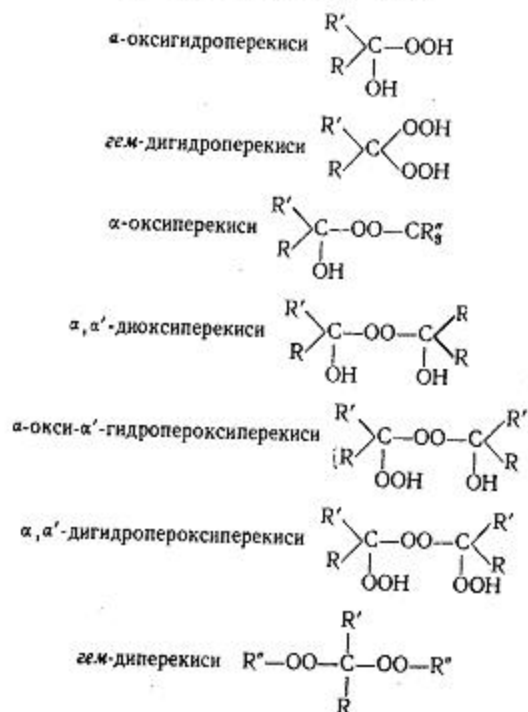
104. E. Müller, A. Schick, K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **92**, 474 (1959).
105. C. D. Cook, N. D. Gilmour, *J. Org. Chem.*, **25**, 1429 (1960).
106. J. Schmidlin, *Das Triphenylmethyl*, Stuttgart, Enke, 1914.
107. M. Gomberg, *Ber.*, **39**, 3286 (1906).
108. P. P. H. L. Otto, J. P. Wibaut, *Rec. trav. chim.*, **78**, 345 (1959).
109. W. Bergmann, M. J. McLean, *Chem. Rev.*, **28**, 367 (1941).
110. Н. А. Милас, в сб. «Химия углеводородов нефти», под ред. Б. Т. Брукса и др., т. II, Госполтехиздат, 1958, стр. 347; Р. Г. Розенваль, там же, стр. 283.
111. Ю. А. Арбузов, *Усп. хим.*, **34**, 1332 (1965).
112. G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, **64**, 12 (1952).
113. C. Dufraisse, M. Gerard, *C.r.*, **201**, 428 (1935).
114. A. Etienne, *C.r.*, **218**, 841 (1944).
115. C. Dufraisse, R. Priou, *C.r.*, **204**, 127 (1931).
116. C. Dufraisse, J. Mathieu, *Bull. Soc. chim. France*, **14** (5), 307 (1947).
117. E. J. Bowen, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 143 (1953).
118. G. D. Laubach, E. C. Schreiber et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1514 (1953).
119. K. Bodendorf, *Arch. Pharm.*, **271**, 1 (1933).
120. M. T. Rogers, T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4742 (1952).
121. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879 (1964).
122. J. Corey, W. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3257 (1960).
123. D. A. Scott, *Chem. Eng. News*, **18**, 404 (1940); C. T. Handy, H. S. Rothrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5306 (1958).
124. W. Kern, A. R. Heinz, *Makromol. Chem.*, **16**, 81 (1955).
125. K. Griesbaum, A. A. Oswald, W. Niegele, *J. Org. Chem.*, **29**, 1887 (1964).
126. W. Kern, J. Stallmann, *Makromol. Chem.*, **7**, 199 (1951).
127. H. Staudinger, *Ber.*, **58**, 1075 (1925).
128. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2143 (1947).
129. C. E. Barnes, R. M. Eloffson, G. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 210 (1950).
130. A. A. Miller, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017 (1956).
131. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2465 (1958).
132. H. Nock, M. Siebert, *Chem. Ber.*, **87**, 546 (1954).
133. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2500 (1958).
134. A. Pajaczowski, J. W. Spoors, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 659.
135. P. Gray, A. Williams, *Chem. Rev.*, **59**, 239 (1959).
136. А. П. Мецераков, Сборник научных работ Института физико-органической химии АН БССР, вып. 3, 1960 стр. 3.
137. Л. М. Терман, *Усп. хим.*, **34**, 434 (1965).
138. E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, 2nd, Reinhold Publ. Corp., N.Y., 1954.
139. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **16**, 105 (1951).
140. P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 344 (1956).
141. P. Molynieux, *Tetrahedron*, **22**, 2929 (1966).
142. E. R. Altwick, C. D. Cook et al., *Tetrahedron Letters*, **1963**, 721.
143. C. D. Cook, M. Fraser, *J. Org. Chem.*, **29**, 2716 (1964).
144. А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, ч. II, Изд. МГУ, 1964, стр. 163.
145. M. Janot, M. Chaigneau, *C.r.*, **214**, 746 (1942).
146. H. Thoms, W. Dobke, *Arch. Pharm.*, **128**, 268 (1930).
147. F. R. Mayo, A. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1023 (1956).
148. H. Staudinger, K. Dyckerhoff et al., *Ber.*, **58**, 1079 (1925).
149. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, *Энергии разрыва химических связей и родство к электрону*, Изд. АН СССР, 1962.
150. S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1007 (1964).
151. В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, *ЖФХ*, **44**, 1224 (1970).
152. P. L. Hant, J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **63**, 104 (1959).
153. Y. Takezaki, C. Takeuchi, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1525 (1954).
154. K. Moriya, *Rev. Phys. Chem. (Japan)*, **16**, 143 (1946).
155. Ф. И. Березовская, Е. К. Варфоломеева, *ЖФХ*, **14**, 936 (1940).
156. W. A. Pryor, D. M. Huston et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4237 (1964).
157. G. A. Hughes, L. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **A1967**, 894.
158. E. J. Harris, *Proc. Roy. Soc.*, **A173**, 126 (1939).
159. W. A. Pryor, G. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4234 (1964).
160. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88, 1336 (1948).
161. В. В. Зайцева, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1967.
162. R. P. Bell, A. O. McDougall, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1697.
163. M. S. Kharasch, J. G. Burt, *J. Org. Chem.*, **16**, 150 (1951).
164. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2767 (1948).
165. M. Flowers, L. Batt, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2662 (1962).
166. N. A. Milas, C. N. Winnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 748 (1949).
167. F. H. Dickey, J. H. Raley et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1673 (1949).
168. M. S. Kharasch, A. Fono et al., *J. Org. Chem.*, **15**, 775 (1950).
169. J. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **26**, 4203 (1961).
170. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. Н. Эмануэля и др., изд. «Химия», 1969, стр. 242; Н. А. Карташова, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966.
171. S. Hashimoto, W. Koike, I. Matsuda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 406 (1967).
172. N. Kornbun, H. E. De La Mare, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 880 (1951).
173. E. Bunce, A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1550.
174. J. I. Cadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4498.
175. R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, *Ann.*, **565**, 10 (1949).
176. A. Rieche, W. Brumshagen, *Ber.*, **61**, 951 (1928).
177. A. Rieche, *Alkylperoxyde und Ozonide*, Steinkopf, Dresden, 1931.
178. M. Matic, D. A. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2679.
179. G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5011 (1953).
180. A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2435.
181. G. O. Schenk, *Angew. Chem.*, **69**, 539 (1957).
182. A. G. Davies, R. Feld, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 665.
183. G. A. Lo, W. M. Graken, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1584 (1960).
184. R. D. Mair, A. J. Graupner, *Anal. Chem.*, **36**, 194 (1964).
185. L. Horner, W. Jurgeleit, *Ann.*, **591**, 138 (1955).
186. C. Walling, R. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1243 (1959).
187. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1958 (1963).
188. G. R. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3018 (1961).
189. G. R. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2514 (1962).
190. L. Doriman, Z. W. Salsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 255 (1951).
191. E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 337 (1950).
192. M. Barak, D. W. G. Style, *Nature*, **135**, 307 (1937).

193. Пат. США 2501966, 2501967 (1950); франц. пат. 1304334 (1962); пат. ГДР 28501 (1964).
194. Пат. США 2519403, 2536008 (1950).
195. Ю. А. Ольдеккоп, Л. А. Чуркина, Ж. орг. хим., 1, 1565 (1965).
196. Ю. А. Ольдеккоп, Л. А. Чуркина, М. И. Завадская, Ж. орг. хим., 2, 811 (1966).
197. И. П. Зятков, М. М. Заленская, Л. А. Чуркина, Ю. А. Ольдеккоп, Ж. прикл. спектр., 1, 78 (1964).
198. Пат. США 2524084 (1950); 2542578 (1951).
199. Ю. А. Ольдеккоп, Л. А. Чуркина, Н. П. Войтова, Ж. орг. хим., 3, 1383 (1967).
200. А. Е. Батор, М. К. Романцевич, в сб.: «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 113; А. Е. Батор, С. В. Кулькова, Л. Н. Жуковская, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., 36, 600 (1970).
201. S. Mastrangelo, Anal. Chem., 29, 841 (1957).
202. А. Е. Батор, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1966.
203. В. Л. Антоновский, Н. И. Кышева, Г. Ф. Филиппова, Ю. Д. Емелин, Хим. пром., 1964, 657.
204. Пат. США 2668180 (1954).
205. Япон. пат. 12374 (1960); РЖХим, № 15, 102 (1962).
206. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., 52, 68 (1956).
207. L. O. Amberg, W. D. Willis, Proc. Inter. Rubber Conf., Washington, D.C., Nov., 1959.
208. M. Ogawa, Kobunshi Kagaku, 19, 261 (1962).
209. K. Hummel, W. Scheele, K. H. Hillmer, Kautschuk u. Gummi, 14, 171 (1961).
210. G. Ballini, L. Baldi, E. di Giulio, Chem. a. ind. (Milan), 46, 1338 (1964).
211. J. W. Cwynski, Applied Plastics, № 10, 63 (1960).
212. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 748 (1950).
213. Organic Peroxides. Novadel Ltd. (проспект).
214. Organic Peroxides. Noury and van der Lande, NV (проспект).
215. Organic Peroxides. Nippon Oils and Fats Co., Ltd. (проспект).
216. Проспект фирмы Hercules Powder Co. (USA).
217. A. C. Egerton, W. Emle, G. J. Minkoff, Disc. Faraday Soc., № 10, 278 (1954).
218. W. E. Vaughan, Disc. Faraday Soc., № 10, 330 (1951).
219. R. P. Perry, K. P. Seltzer, Modern Plastics, 1947, 134.
220. Пат. США 2223837 (1939).
221. Н. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Издательство, 1960.
222. D. E. Winkler, G. W. Hearn, Ind. Eng. Chem., 53, 655 (1961).
223. J. Zvach, Chem. Prům., 7, 78 (1957).
224. J. Zvach, K. Zvachová-Hurrtanová, Chem. Prům., 7, 654 (1957).
225. G. Nettesheim, Erdöl u. Kohle, 19, 265 (1966).
226. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Ж. орг. хим., 1, 1391 (1965).
227. Англ. пат. 688937 (1953).
228. L. Batt, S. W. Benson, J. Chem. Phys., 36, 895 (1962).
229. F. Bessinger, V. Pretorius, J. S. Afric. Chem. Inst., 12, 106 (1959); РЖХим, 1969, реф. 65338.
230. J. Murawski, J. S. Roberts, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 19, 698 (1951).
231. G. McMillan, M. H. J. Wijnen, Canad. J. Chem., 36, 1227 (1958).
232. M. Giqueaux-Duval, R. Delbourgo, P. Laffitte, C.r., 260, 4751 (1965).
233. M. E. De La Mare, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., 81, 2691 (1959).
234. G. Archer, C. Hinschelwood, Proc. Roy. Soc., A261, 293 (1961).
235. A. M. Hogg, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 86, 4558 (1964).
236. A. L. Williams, E. A. Oberright, J. W. Brooks, J. Am. Chem. Soc., 78, 1190 (1956).
237. W. A. Pryor, J. Phys. Chem., 67, 519 (1963).
238. E. S. Huyser, C. J. Bredeweg, J. Am. Chem. Soc., 86, 2401 (1964).
239. E. S. Huyser, C. J. Bredeweg, R. M. Van Scoy, J. Am. Chem. Soc., 86, 4148 (1964).
240. E. Beati, M. Pegoraro, M. Kucharski, Chim. e. ind. (Milan), 48, 589 (1966).
241. H. E. De La Mare, J. Org. Chem., 25, 2114 (1960).
242. J. W. Brooks, Trans. Faraday Soc., 53, 327 (1957).
243. K. M. Johnston, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1960, 1168.
244. H. B. Henbest, J. A. W. Reid, C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 1217.
245. K. Schwetlick, R. Karl, J. Jentzsch, J. prakt. Chem., 22, 113 (1963).
246. K. Schwetlick, U. Pietzsch, J. prakt. Chem., 22, 125 (1963).
247. K. Schwetlick, J. Jentzsch et al., J. prakt. Chem., 25, 95 (1964).
248. L. P. Kuhn, C. Wetman, J. Org. Chem., 22, 774 (1957).
249. C. Walling, G. Metzger, J. Am. Chem. Soc., 81, 5365 (1959).
250. H. A. Bent, B. Crawford, J. Am. Chem. Soc., 79, 1793 (1957).
251. H. M. Frey, Proc. Chem. Soc., 1959, 385.
252. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», 1964, стр. 318.
253. R. K. Brinton, D. H. Volman, J. Chem. Phys., 20, 25 (1952).
254. G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1954, 1425.
255. A. R. Blake, K. O. Kutschke, Canad. J. Chem., 37, 1462 (1959).
256. D. F. Doehner, O. L. Mageli, Modern Plastics, 1959, 142.
257. O. L. Mageli, J. R. Koleczynski, Ind. Eng. Chem., 58, 25 (1966).
258. K. Hummel, Kautsch. u. Gummi, 17, 503 (1964).
259. R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 79, 5628 (1957).
260. A. Bayer, V. Villiger, Ber., 33, 3387 (1900); 34, 738 (1901).
261. A. Rieche, F. Hitz, Ber., 62, 218 (1929).
262. W. Eggersglüss, Organische Peroxyde, Verlag Chemie, Weinheim, 1951.
263. R. Criegge, G. Müller, Chem. Ber., 89, 238 (1956).
264. W. A. Pryor, D. M. Huston, J. Org. Chem., 29, 512 (1964).
265. M. R. Varusch, T. Q. Payne, J. Am. Chem. Soc., 75, 1987 (1953).
266. E. Ferraris, Materie plast. ed Elastomeri, 30, 574 (1964).
267. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, в сб.: «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 310.
268. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, Ж. орг. хим. (в печати).
269. A. Rieche, M. Schulz, Chem. Ber., 97, 190 (1964).
270. N. A. Milas, O. L. Mageli, J. Am. Chem. Soc., 1471 (1952).
271. N. A. Milas, P. Otto, J. Org. Chem., 25, 2225 (1960).
272. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хуторской, Ж. орг. хим., 2, 1161 (1966).
273. A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, Chem. Ber., 92, 1206 (1959).
274. А. Е. Батор, М. К. Романцевич, В. Д. Енальев, ЖПХ, 38, 442 (1965).
275. A. G. Davies, J. E. Packer, Chem. a. Ind., 1960, 1165.
276. M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 23, 324 (1958).
277. A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, Chem. Ber., 92, 1212 (1959).
278. S. Wawzonek, P. D. Klimstra, R. E. Kallio, J. Org. Chem., 25, 621 (1960).
279. T. W. Campbell, G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., 74, 1469 (1952).
280. W. H. Starnes, J. Org. Chem., 31, 3164 (1966).

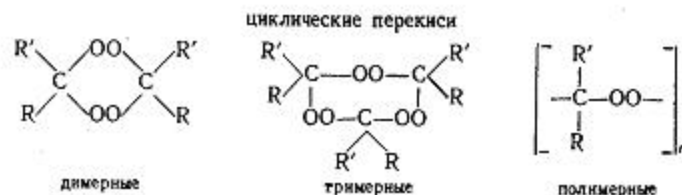
282. A. G. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., 1958, 4637.
283. A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1958, 3474.
284. M. S. Kharasch, A. S. Poshkus et al., J. Org. Chem., 16, 1458 (1951).
285. W. Webster, D. P. Young, J. Chem. Soc., 1956, 4785.
286. S. O'Brien, D. C. C. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 2907.
287. A. Rieche, C. Bischoff, M. Pulz, Chem. Ber., 98, 321 (1965).
288. С. С. Медведев, Е. Н. Алексеева, Бер., 65, 137 (1932).
289. W. Strecker, R. Spitaler, Ber., 59, 1754 (1926).
291. A. Mustafa, W. Asker et al., J. Org. Chem., 25, 1519 (1959).
292. W. A. Pryor, E. Pultinas, J. Am. Chem. Soc., 85, 133 (1963).
293. Бельг. пат. 671629 (1966); С. А., 66, 104817 (1967).
294. Н. Крорі, D. Goschenhofer, Tetrahedron Letters, 1968, 239.
295. Франц. пат. 1555308 (1969).
296. N. A. Milas, R. J. Klein, J. Org. Chem., 33, 848 (1968).
297. D. Симанкова, Chem. Zvesti, 23, 641 (1969).
298. Пат. США 3402205 (1969).
299. Т. И. Юрженко, Э. И. Хуторской, М. Р. Виланская, Ж. орг. хим., 5, 1388 (1969).
300. Япон. пат. 12402 (1969); С. А., 71, 90810 (1969).
301. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, С. Н. Забурдяева, Ж. орг. хим., 4, 1302 (1968).
302. W. H. Richardson, R. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 89, 2230 (1967).
303. В. В. Федорова, А. Т. Меньяло, Т. Г. Нароженко, Н. Ф. Сарафанова, Изв. вузов, Хим. и хим. технология, 13, 1308 (1970).
304. Итал. пат. 805543 (1968); С. А., 71, 30224 (1969).
305. C. Walling, H. P. Waits, J. Phys. Chem., 71, 2361 (1967).
306. А. С. Окунев, С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, ЖФХ, 43, 2265 (1969).
307. R. L. Talbot, J. Org. Chem., 33, 2095 (1968).
308. E. S. Huysen, R. M. Van Scoy, J. Org. Chem., 33, 3524 (1968).
309. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 18.
310. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 105.
311. Пат. США 3463837 (1969).
312. W. H. Richardson, V. Hodge, J. Org. Chem., 35, 1216 (1970).
313. D. H. Fine, P. Grey, R. MacKinnon, Proc. Roy. Soc., 316A, 241 (1970).
314. C. Leggett, J. C. J. Thynner, Trans. Faraday Soc., 63, 2504 (1967).
315. M. J. Yee Quee, J. C. J. Thynner, Trans. Faraday Soc., 64, 1296 (1968).
316. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Г. Н. Богданов, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Теорет. и exper. хим., 3, 416 (1967).
317. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1483.
318. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Ж. орг. хим., 3, 993 (1967).
319. W. H. Richardson, R. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 89, 2230 (1967); 91, 3610 (1969).
320. В. П. Маслеников, В. П. Сергеева, В. А. Шушинов, ЖОХ, 37, 1727 (1967).
321. Пат. ФРГ 1956714 (1970).
322. В. А. Навротский, А. И. Шрайберт, в сб. «Химия и химическая технология», Волгоград, 1968, стр. 283.
323. C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 1 (1967).
324. D. B. Denney, H. Relles, J. Am. Chem. Soc., 86, 3897 (1964); D. B. Denney, S. T. D. Gough, J. Am. Chem. Soc., 87, 138 (1965).
325. D. B. Denney, D. Z. Denney, L. A. Wilson, Tetrahedron Letters, 1968, 85; D. B. Denney, D. Z. Denney et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 5243 (1969).
326. J. K. Kochi, Rev. Chem. Progr., 27, 207 (1966).
327. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, С. И. Моряшева, Кинетика и катализ, 11, 1384 (1970).
328. W. V. Sherman, J. Am. Chem. Soc., 90, 6773 (1968).
329. E. Niki, Y. Kamiya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1466 (1968).
330. Polymerisation Initiators and ets., Electrochemische Werke München (проект).
331. Organic Peroxy Compounds, Laporte Industries Ltd. (проект).
332. D. G. Retzioff, B. M. Coull, J. Coull, J. Phys. Chem., 74, 2455 (1970).
333. D. H. Shaw, H. O. Pritchard, Canad. J. Chem., 46, 2721 (1968).
334. M. J. Aroney, R. J. W. LeFevre, R. K. Pierens, Austr. J. Chem., 20, 2251 (1967).
335. S. H. Goh, S. H. Ong, J. Chem. Soc., (B), 1970, 870.
336. Di-*n*-Butyl Peroxide, Luperc Organic Peroxides Product Bulletin, 7, 101-E, Wallace and Tiernan Chemie GMBH, Germany.
337. В. Л. Антоновский, Ю. Д. Емелин, авт. свид. 176581 (1965), Бюлл. изобр. № 23 (1965).
339. M. Schulz, P. Berlin, Angew. Chem., 79, 940 (1967).

Перекисные производные карбонильных соединений

Перекисями карбонильных соединений* называют разнообразные перекисные продукты взаимодействия альдегидов и кетонов с перекисью водорода или гидроперекисями. Перекиси этого класса подразделяются на следующие основные типы:



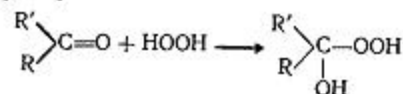
* Синтез первой перекиси этого класса — перекиси оксиметила — был описан еще в 80-х годах прошлого века^{1,2}.



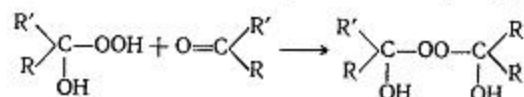
Несмотря на большие различия в строении, эти соединения по генетическому признаку обычно объединяют в один класс*.

1. Методы получения

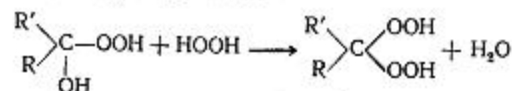
Действие на альдегиды и кетоны H_2O_2 . Реакция альдегидов и кетонов с H_2O_2 приводит к образованию неустойчивых α -оксигидроперекисей^{7,8}.



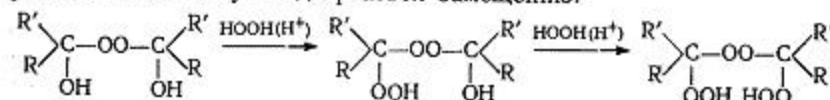
которые далее стабилизируются либо присоединяя вторую молекулу карбонильного соединения с образованием α, α' -диоксиперекисей



либо замещая гидроксильную группу на гидропероксигруппу, с образованием gem -дигидроперекисей:



Последнему направлению реакции способствуют кислотные катализаторы и водоотнимающие средства^{6,9,10}. Оксигруппы диоксиперекиси также могут подвергаться замещению:



Конденсация молекул α -оксигидроперекисей приводит к образованию три- и полимерных нециклических перекисей¹¹⁻¹⁴. Вышеописанные реакции, накладываясь друг на друга, приводят к получению сложной смеси перекисных продуктов.

* Предметом многочисленных исследований явилась реакция окисления карбонильных соединений перекисью водорода и другими перекисными соединениями (реакция Байера — Виллигера)⁴⁻⁶.

Реакция с альдегидами не дает стабильных линейных перекисных цепочек: полученная в присутствии P_2O_5 «этилиденперекись» $[C(CH_3)_2-OO-]_n$ постепенно деполимеризуется¹⁸. Завышенный молекулярный вес α -оксигидроперекисей из альдегидов, по мнению Рихе, обусловлен простой ассоциацией^{7, 15, 16}. В отсутствие кислотных катализаторов и дегидратирующих средств альдегиды превращаются при избытке перекиси водорода в α -оксигидроперекиси, а при избытке карбонильного соединения — в α, α' -диоксиперекиси. Реакцию проводят как без растворителя^{17, 19}, так и в эфирной^{7, 18-23} или водной среде^{19, 20, 24, 25} (вода способствует образованию α, α' -диоксиперекисей²⁶). Кислотные катализаторы, водоотнимающие средства и нагревание способствуют образованию циклических (ди-, три- и полимерных) перекисей из альдегидов^{19, 20, 27, 28}. Кислотно-каталитическое присоединение перекиси водорода к алифатическим альдегидам при небольших глубинах превращения идет в объеме и по нерадикальному механизму²⁶.

Реакционная способность альдегидов к присоединению H_2O_2 увеличивается в ряду низших альдегидов: $CH_2O < CH_3CHO < C_2H_5CHO$, что связывается²⁵ с уменьшением степени гидратации альдегидов (в том же порядке) и с тем, что перекись водорода реагирует только с негидратированными молекулами альдегидов. Гидратация альдегидов осуществляется в несколько раз быстрее, чем присоединение перекиси водорода^{29, 30}.

Процессы образования α -оксигидроперекисей и α, α' -диоксиперекисей из альдегидов обратимы^{18, 25, 26}. Для формальдегида и ацетальдегида константы равновесия этих двух реакций при 0 °C составляют¹⁸ соответственно $1,06 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $7,2 \cdot 10^{-4}$ моль²/л² (для CH_2O) и $2,08$ моль/л и $2,04 \cdot 10^{-3}$ моль²/л² (для CH_3CHO).

Алифатические кетоны при взаимодействии с перекисью водорода образуют смесь, состоящую из нециклических и тримерных циклических перекисей^{6, 11-14, 31-33}; димерные циклические перекиси получают в присутствии минеральной кислоты (значительных количеств³⁴) или при действии кислоты Каро³. Максимальное число звеньев в нециклических полимерных перекисях, получающихся из ацетона, составляет 2, из метилэтилкетона — 6, из диэтилкетона — 4.

Из циклических кетонов линейные полимерные перекиси не образуются^{9, 10, 35, 36}. Кислотность среды — основной фактор, определяющий скорость и направление реакций перекиси водорода с циклическими кетонами в водной среде^{9, 10}. Например, из циклогексана при комнатной температуре в нейтральной среде получают диоксиперекиси^{10, 36}, в слабокислой (при $[H^+]$ не выше 0,15 моль/л) среде образуется 1-окси-1'-гидропероксициклогексилперекись. В более кислой среде основным продуктом реакции является перекись 1-гидропероксициклогексила.

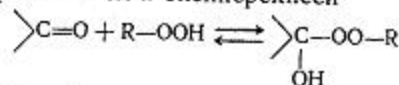
При высоких температурах и высоких концентрациях кислоты из циклических кетонов получают димерные циклические перекиси^{36, 37, 38} (структура их кристаллов изучена Гротом^{189, 199}). Такому

направлению реакции способствуют использование неводных растворителей и водоотнимающих средств. При повышенной (до 50 °C) температуре и в присутствии относительно большого количества HCl циклогексанон превращается в циклическую тримерную перекись³⁵. Обработка циклодеканона в среде пропионовой или муравьиной кислот перекисью водорода приводит к образованию гем-дигидропероксициклодекана.

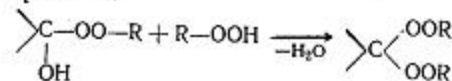
Ди- и поликетоны реагируют аналогично монокетонам^{6, 34, 39-43}. Из диальдегидов в этой реакции был изучен *о*-фталевый диальдегид, из которого образуется циклическая перекись^{32, 104}.

Реакции карбонильных соединений с H_2O_2 и гидроперекисями в присутствии щелочей изучены значительно меньше. По-видимому, они не приводят к устойчивым перекисным продуктам⁴⁴⁻⁴⁶.

Действие на альдегиды и кетоны гидроперекисей. Гидроперекиси присоединяются к карбонильным соединениям с образованием α -оксиперекисей*

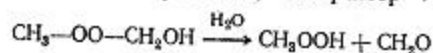


и далее гем-диперекисей:



Алифатические альдегиды (формальдегид, пропионовый альдегид, гепталь, хлораль) реагируют^{16, 47} с преимущественным образованием α -оксиперекисей**.

Обычным способом получения α -оксиалкилперекисей является смешение гидроперекисей и альдегидов в эквимольных количествах в безводном эфире¹⁶. В водной среде наблюдается гидролитическое расщепление α -оксиперекисей, например¹⁶:



Тем не менее *трет*-бутилоксиметилперекись удалось получить⁴⁷ реакцией 38%-ного водного формальдегида с *трет*-бутилгидроперекисью с выходом, превышающим 60%. Реакцию осуществляют также и в отсутствие растворителя⁴⁷⁻⁵⁰ или в гетерогенных системах бензол (или гексан) — вода^{47, 49}.

Гем-Диперекиси получают из альдегидов в более жестких условиях: при повышенной температуре (45—60 °C)⁵¹, в присутствии $HClO_4$ ⁵¹, HCl ⁵⁰, H_2SO_4 ⁴⁹, с применением водоотнимающих средств (безводных $CuCl_2$ ^{50, 52}, Na_2SO_4 ⁴⁹, B_2O_3 ⁴⁷). Отмечено образование

* Некатализируемое присоединение гидроперекисей к альдегидам в органических растворителях сопровождается полимеризацией альдегидов и распадом термически нестойких α -оксиперекисей даже при 40 °C^{54, 55, 56} (при разбавлении растворов продукты полимеризации альдегида деполимеризуются).

** Оксигруппы в α -оксигидроперекисях могут при действии HCl замещаться на атом хлора¹⁸⁹.

гем-диперексиды для высших алифатических альдегидов^{18, 53}. Гем-Диперексиды образуются также из жирноароматических и гетероциклических альдегидов (бензальдегида⁴⁷, фурфурола и метилфурфуrola⁵²).

Реакционная способность альдегидов незначительно изменяется с увеличением их молекулярного веса и существенно уменьшается при наличии сопряжения радикалов R и R' с карбонильной группой. Например, для реакции гидроперекиси *трет*-бутила с ацетальдегидом, *н*-масляным альдегидом и кротоновым альдегидом (в среде CCl₄ при 20 °C) константа скорости равна соответственно⁵⁵ 0,7; 0,6 и 0,008 л·моль⁻¹·мин⁻¹.

Гидроперекись тетралила также по-разному реагирует с карбонильными соединениями в зависимости от их природы (табл. 3.1). Различные гидроперекиси по своей реакционной способности в реакции с ацетальдегидом располагаются в ряд: гидроперекись тетралила > гидроперекись *трет*-бутила > гидроперекись кумила > > гидроперекись 1,1-дифенилэтила > перекись 1-гидропероксикиклогексана. Константа скорости присоединения гидроперекиси к альдегиду зависит и от природы применяемого растворителя. Она падает в ряду: CCl₄ > CHCl₃ > (C₆H₅)₂O; в том же ряду соответственно растет величина энергии активации. На реакцию диссоциации α-оксиперексидов растворитель влияет слабо. Процесс обратимого присоединения гидроперекисей к кетонам протекает аналогично реакции с альдегидами^{56, 57}, при этом, однако, отсутствуют осложнения, связанные с полимеризацией карбонильного соединения.

Таблица 3.1. Кинетические данные реакции присоединения тетралилгидроперекиси к различным карбонильным соединениям с образованием α-оксиперексидов [в среде тетралила—CCl₄ (1:1)]⁵⁶

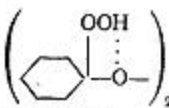
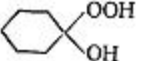
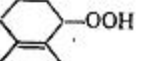
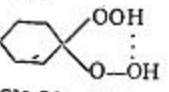
Карбонильное соединение	k_2 , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ (при 20 °C)	$E_{акт}$, ккал/моль
Ацетальдегид	1,1	3
Циклогексанон	0,18	7
2-Метилциклогексанон	0,03	—
3-Метилциклогексанон	0,14	8
4-Метилциклогексанон	0,17	7
Ацетон	0,037	—
Метилэтилкетон	0,035	—
Метилизоамилкетон	0,021	—
Ацетофенон	0	—

Введение в молекулу карбонильного соединения электронодонорных или имеющих большой объем заместителей и наличие сопряжения с карбонильной группой снижает реакционную способность альдегидов и кетонов, что является указанием на лимитирующий характер стадии присоединения нуклеофильного центра гидроперекиси к углеродному атому карбонильной группы.

Как видно из табл. 3.2, константа скорости реакции присоединения гидроперекиси к карбонильным соединениям увеличивается с ростом кислотности гидроперекиси (отклонение от указанной закономерности в случае H₂O₂ и перуксусной кислоты следует отнести за счет наличия в этих соединениях и в получающихся из них перекисных производных дополнительных внутримолекулярных взаимодействий). Влияние кислотности гидроперекисей скорее следует связать с активацией карбонильной связи ионами H⁺ (такой механизм влияния кислотности ROOH подтверждается и ускоряющим действием малых

Таблица 3.2. Кинетические данные реакции присоединения различных гидроперекисей к ацетальдегиду и циклогексанону с образованием α-оксиперексидов (в среде CCl₄)⁵⁶

Значения K_d — константы диссоциации гидроперекисей на H⁺ и R—OO⁻ в CCl₄, приведены по⁵⁸; для H₂O₂ приведена величина, полученная пересчетом из K_d для воды⁵⁹

Гидроперекись	K_d	Реакция с ацетальдегидом		Реакция с циклогексаном	
		k_2 , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{акт}$, ккал/моль	k_2 , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{акт}$, ккал/моль
	—	0,06*	6	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ CCH ₃ —OOH	—	0,35	4	—	—
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ —OOH	22	0,6	4	0,007	7,5
(CH ₃) ₃ C—OOH	35	0,7	3	0,011	7,5
HO—OOH	90	—	—	0,04*	5,5
Пинилгидроперекись	—	—	—	0,07	7
	—	—	—	0,09	12
	53	1,1	3	0,18	7
	—	—	—	0,63**	12
CH ₃ CO—OOH	680	0,17***	—	—	—

* В расчете на одну группу OOH.

** Принято, что вторая OOH-группа в реакцию не вступает.

*** Пересчитано по данным⁶⁰ для реакции присоединения перуксусной кислоты к ацетальдегиду в толуоле.

добавок спиртов в растворитель, и катализом сильными кислотами реакции образования α -оксиперекисей, а не с изменением реакционной способности самой гидроперекиси и ее аниона.

Если учесть, что для всех алкил- и аралкилгидроперекисей величины энергии активации очень близки (в реакции с ацетальдегидом они составляют 3—4 ккал/моль, а в реакции с циклическими кетонами 7—7,5 ккал/моль), то наблюдаемые различия в реакционной способности следует отнести в первую очередь за счет различий в стерических препятствиях, оказываемых α -заместителями в молекуле гидроперекиси. Особо низкая реакционная способность перекиси 1-гидропероксициклогексана — результат того, что обе ее гидроперекисные группы связаны прочной внутримолекулярной водородной связью.

Зависимость k_2 реакции присоединения гидроперекиси по карбонильной СО-группе карбонильных соединений от диэлектрической проницаемости среды ϵ удовлетворительно описывается уравнением Кирквуда для реакции между двумя диполями:

$$\lg k_2 = \lg k_2^0 - \frac{1}{kT} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_{\text{кетон}}^2}{r_{\text{кетон}}^3} + \frac{\mu_{\text{ROOH}}^2}{r_{\text{ROOH}}^3} - \frac{\mu_{\text{акт}}^2}{r_{\text{акт}}^3} \right)$$

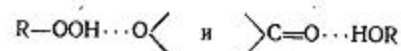
где μ и r — дипольные моменты и эффективные радиусы реагирующих веществ и переходного состояния. Уменьшение $\lg k_2$ с ростом ϵ указывает на меньший относительно исходных реагентов дипольный момент переходного состояния, что может быть в случае, если переходное состояние имеет нелинейное строение. Очевидно, что строение переходного состояния должно быть близко по структуре к α -оксиперекиси.

Если реакцию присоединения гидроперекисей к карбонильным соединениям с образованием α -оксиперекисей проводить в CCl_4 , а затем добавлять HNCI_3 , то наряду с изменением диэлектрических свойств среды возникает возможность образования водородных связей с молекулами HNCI_3 (хотя и слабых). При добавлении в раствор CCl_4 кислородсодержащих веществ (спиртов, эфиров и др.) значения констант скоростей прямой и обратной реакций с увеличением концентрации добавки сначала, в области малых ее концентраций, растут, а затем, достигнув определенного максимального значения, падают⁵⁶.

Этот факт является следствием двойственного влияния, оказываемого подобным растворителем на идущие в нем реакции: во-первых, действия, обусловленного изменением диэлектрической проницаемости среды (т. е. неспецифической сольватации реагентов и переходного состояния), и, во-вторых, следствием действия, связанного с образованием водородных связей кислородсодержащего компонента растворителя с реагирующими молекулами — специфической сольватацией.

При малых концентрациях эфира или спирта в растворе почти все их молекулы взаимодействуют с гидроперекисью и карбониль-

ным соединением, образуя водородные связи типа



которые ослабляют соответственно связи $\text{ROO}-\text{H}$ и карбонильную, облегчая присоединение гидроперекиси по карбонильной группе. Поскольку энергетически более выгодно⁶¹ линейное расположение водородносвязанных атомов $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} <$, при образовании реагирующими группами водородных связей не возникает существенных стерических препятствий протеканию реакции.

При добавлении в раствор CCl_4 спирта, образующего водородные связи и с кетоном, и с гидроперекисью, и с α -оксиперекисью (продуктом их взаимодействия) значение «критической» (отвечающей максимуму значения констант скорости) концентрации спирта больше, чем «критическая» концентрация эфира. Это соответствует большему для спирта возможностям для образования водородных связей, чем для эфира. «Критическая» концентрация эфира оказывает на константу скорости прямой реакции заметно меньшее влияние, чем на константу скорости обратной реакции (диссоциации), поскольку α -оксиперекись сама обладает гидроксильной группой, способной образовывать водородную связь с эфиром. При дальнейшем, выше «критического», повышении концентрации спирта или эфира происходит неспецифическая сольватация гидроперекисной и карбонильной группы, а также гидроксильной в α -оксиперекиси диполями растворителя; образование сольватной оболочки создает препятствия для сближения этих реакционных центров, и константы прямой и обратной скорости реакций падают.

В присутствии кислотных катализаторов альдегиды и кетоны реагируют с гидроперекисями с образованием не α -оксиперекисей, а продуктов их дальнейшего замещения — *гем*-диперекисей^{47, 48}. Реакцию осуществляют в присутствии HCl , HClO_4 , H_2SO_4 обычно с одновременным применением водоотнимающих средств^{47, 49, 50, 51}. Показана⁵² возможность катализа этой реакции с помощью кислот Льюиса на примере синтеза 2,2-бис-(*трет*-бутилперокси)-пропана. Однако при длительном выдерживании смеси *трет*-бутилгидроперекиси и циклогексанона и в отсутствие водоотнимающих средств и кислотного катализатора также отмечено образование 1,1-ди(*трет*-бутилперокси)-циклогексана⁵⁶.

На основании данных о глубине протекания реакции кислотно-каталитического образования *гем*-диперекисей при реакции *трет*-бутилгидроперекиси с различными карбонильными соединениями был составлен следующий ряд карбонильных соединений (по их реакционной способности):

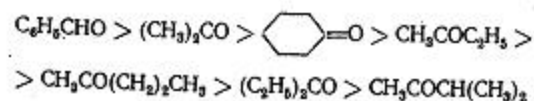



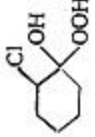
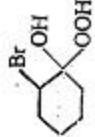
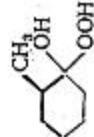
Таблица 3.3 Методы получения и характеристики перекисных производных карбоновых соединений

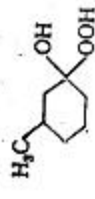
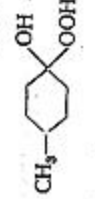
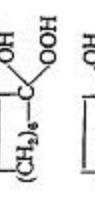
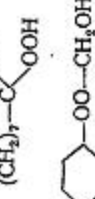

В таблице внутри каждого раздела перекисные производные расположены по старшинству карбонового соединения, из которого они были получены. Перекисные производные циклического строения расположены в конце данного раздела

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
α-Оксигидроперекиси							
$\text{HOCH}_2\text{—OOH}$	Формальдегид, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	—	—	1,4205 (n_D^{16})	22
CH_3CHON OOH	Ацетальдегид, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	—	1,160	1,4237	7, 76
$\text{CH}_3\text{CHONC}_2\text{H}_5$ OOH	α -Оксигидроперекись, этанол, P_2O_5	—	—	—	—	—	76
$(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ OOH	Пропанол-2, O_2 , бензофенон, УФ-облучение	25	—	20(0,01)	—	1,4183	67, 77
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}$ OH	Малоновый эфир, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	—	1,266 (d_4^{29})	1,4392 (n_D^{27})	24
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}$ OH CH ₃	Бутанол-2, O_2 , бензофенон, УФ-облучение	23	—	59(0,8)	1,1003	1,4420	67

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}$ OH	Пентанол-2, O_2 , бензофенон, УФ-облучение	16	—	29(0,1)	1,0533	1,4402	67, 77
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}$ OH	Пентанол-3, O_2 , бензофенон, УФ-облучение	18	—	33(0,1)	—	—	67, 77
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHON}$ OOH	Гепталь, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	40	—	—	—	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CHON}$ CH ₃ OOH	Изогепталь, 90%-ная H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Na_2SO_4	87	—	—	—	—	79
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHON}$ OOH	Окталь, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	46	—	—	—	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{CHON}$ C ₂ H ₅ OOH	2-Этилгексаль, 90%-ная H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Na_2SO_4	73	—	Вязкая жидкость	—	—	79
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHON}$ OOH	Нональ, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	50—54	—	—	—	7
$(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHON}$ CH ₃ OOH	3,5,5-Триметилгексаль, 90%-ная H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Na_2SO_4	88	—	—	—	1,4434 (n_D^{25})	79
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHON}$ OOH	Декаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	87	61	—	—	—	7, 23

Продолжение табл. 3.3

Перекись	Исходные реагенты	Выход, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHON}(\text{OOH})$	Ундеканаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	75	62	—	—	—	7, 23
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CHON}(\text{OOH})$	Додеканаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	69,8	65—67	—	—	—	7, 23
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHON}(\text{OOH})$	Фуран, H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	40(2)	—	—	82
	Циклопентанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	84	—	Вязкое масло	—	—	78
	2-Хлорциклогексанон, 30%-ная H_2O_2	92	76	—	—	—	36
	2-Бромциклогексанон, 30%-ная H_2O_2	70	82—83 (разл.)	—	—	—	36
	2-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	90	—	Жидкость	—	—	78

	3-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	89	—	Жидкость	—	—	78
	4-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	86	—	Жидкость	—	—	78
	Циклогептанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	79	92—94	—	—	—	78
	Циклооктанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	—	—	—	78
	Формальдегид, тетрагидроперекись, бензол	—	43,7	—	—	—	88

gem-Дигидроперекиси

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OOH})_2$	Ацетон, 50%-ная H_2O_2	11,8	—	Вязкое масло	—	—	13, 14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{OOH})_2$	Метилэтилкетон, 50%-ная H_2O_2	—	—	Вязкое масло	—	—	11
CH_3	Метилэтилкетон, 50%-ная H_2O_2 , HCl	—	—	—	—	—	90
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OOH})_2$	Диэтилкетон, 50%-ная H_2O_2	2	44	—	—	—	12
	Диэтилкетон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [или $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$]	—	44	—	—	—	90

Перекись	Исходные реагенты	Выход, %	Характеристика перекиси			Температура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 	Этилацетат, 88%-ная H_2O_2 , 5%-ная H_2SO_4	67	—	—	—	188
HOOC-OOH 	Флуоренон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	48,5	108	—	—	35
	Циклогексанон, H_2O_2 , уксусный ангидрид, уксусная кислота, H_2SO_4	65	70—72	—	—	97

α-Окси перекиси

$\text{HOCH}_2\text{—OO—CH}_3$	Формальдегид, метилгидроперекись, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	45(17)	1,112 (d_4^{15})	1,3983 (n_D^{15})	16
$\text{HOCH}_2\text{—OO—C}_2\text{H}_5$	Формальдегид, этилгидроперекись, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	46—48(13)	1,0453 (d_4^{16})	1,4043 (n_D^{16})	16
$\text{HOCH}_2\text{—OO—(CH}_2)_3\text{CH}_3$	Формальдегид, <i>n</i> -бутилгидроперекись	72	—	55—56,5(8)	—	1,4172	49
$\text{HOCH}_2\text{—OO—C(CH}_3)_3$	Формальдегид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	95	—	—	—	1,5770	47
$\text{HOCH}_2\text{—OO—C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	Формальдегид, кумилгидроперекись	60	—	—	1,0708	1,5183	87


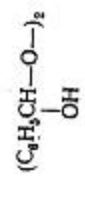
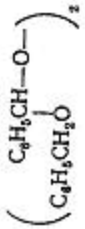
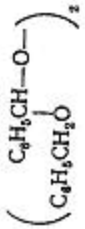
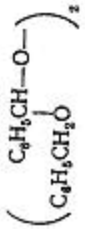



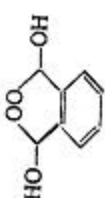
$\text{CH}_3\text{CH(OH)—OO—CH}_3$	Ацетальдегид, метилгидроперекись, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	29—31(22)	1,029 (d_4^{15})	1,3930 (n_D^{15})	16
$\text{CH}_3\text{CH(OH)—OO—C}_2\text{H}_5$	Ацетальдегид, этилгидроперекись, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	50—52(65)	0,9902	1,3964	16
$\text{CH}_3\text{CH(OH)—OO—(CH}_2)_3\text{CH}_3$	Ацетальдегид, <i>n</i> -бутилгидроперекись	72	—	30—31,5(1)	—	1,4104	49
$\text{CCl}_3\text{CH(OH)—OO—C(CH}_3)_3$	Хлораль, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, CaCl_2 , гексан	27	50—51	—	—	—	47
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)—OO—C}_2\text{H}_5$	Хлораль, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, гексан	—	—	—	—	—	85
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)—OO—C}_2\text{H}_5$	Пропионовый альдегид, этилгидроперекись	—	—	50—52(50)	0,974	1,4021 ($n_D^{21,4}$)	16
$\text{CH}_3\text{CHClCH(OH)—OO—C(CH}_3)_3$	2-Хлорпропаналь, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, метиленхлорид	43	—	45—46(14)	1,0428	1,4330	194
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH(OH)—OO—C(CH}_3)_3$	2,2-Дихлорпропаналь, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	48	—	—	—	—	194
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH(OH)—OO—(CH}_2)_3\text{CH}_3$	<i>n</i> -Масляный альдегид, <i>n</i> -бутилгидроперекись	72	—	34—37(1)	—	1,4197	49
$\text{CH}_3\text{C(OH)(CH}_2)_3\text{COOH}$ $\text{OO—C(CH}_3)_3$	Левулиновая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	—	43—45	—	—	—	85

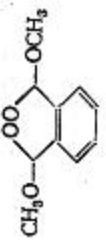
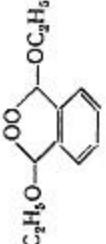
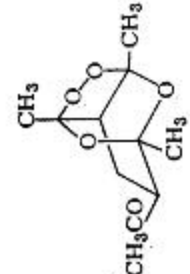
149

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$[\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	2,3-Дихлорпропаналь, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	90	—	—	—	1,4989	192
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	2-Хлор-2-метилпропаналь, 30%-ная H_2O_2	80,5	86—86,3	—	—	—	194
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	3-Метилбутираль, 30%-ная H_2O_2	—	—	—	—	—	24
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Гексаналь, 30%-ная H_2O_2	—	62—63	—	—	—	24
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Октаналь, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	72	—	—	—	7,8
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Нонаналь, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	74	—	—	—	8
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Декаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	82	—	—	—	8

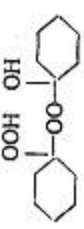
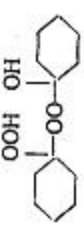
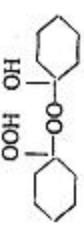
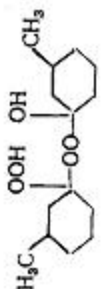
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Ундеканаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	84	—	—	—	8
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$	Ундеканаль, 30%-ная H_2O_2 , уксусная кислота	—	83	—	—	—	23
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	Додеканаль, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	84	—	—	—	8
$(\text{Cyclopentane ring})_2$	Циклопентанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	90	—	—	—	—	78
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	Циклогексанон, 30%-ная H_2O_2	90	69—71	—	—	—	36
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	Циклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	40	—	—	—	—	78
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	Циклогексанон, H_2O_2 , минеральная кислота	90	—	—	—	—	84
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	Циклогексанон, H_2O_2	80	—	—	—	—	9
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	2-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	89	—	Жидкость	—	—	78
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	3-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	98	—	Жидкость	—	—	78
$(\text{Cyclohexane ring})_2$	3-Метилциклогексанон, 50%-ная H_2O_2	95	69,5	—	—	—	10

Продолжение табл. 3.3

Перекись	Исходные реагенты	Выход, %	Характеристика перекиси			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	Литература
	4-Метилциклогексанон, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	89	—	Жидкость	—	78
	4-Метилциклогексанон, H_2O_2	82	63—64	—	—	10
	Бензальдегид, 30%-ная H_2O_2	90	86,5	—	—	36
	Бензальдегид, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	23	60—62	—	—	17
	Перекись бензильного спирта, P_2O_5	—	119	—	—	76
	Ацетилацетон, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	92,5	76—77	—	—	83
	Ацетилацетон, 50%-ная H_2O_2	90	90—91	—	—	41
	Фуран, 48%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	—	—	1,4947 (n_D^{25})	82
	o-Фталевый диальдегид, H_2O_2 , HCl , $(C_2H_5)_2O$	72	127—128	—	—	104

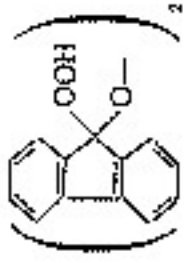

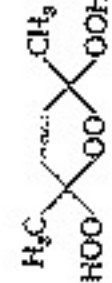
	3,6-Диокси-4,5-бенз-1,2-диоксан, CH_3OH , H_2SO_4	73	102—105	—	—	104
	3,6-Диокси-4,5-бенз-1,2-диоксан, C_2H_5OH , H_2SO_4	60	94—97	—	—	104
	1,1,3,3-Тетраацетилпропан, 30%-ная H_2O_2 , HCl	92	126	—	—	193

α-Окси-α'-гидропероксиперекиси

	Циклогексанон, 27%-ная H_2O_2 , HNO_3	80	—	—	—	9
	Циклогексанон, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	62	—	—	—	78
	Циклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , HCl	51	78	—	—	35
	3-Метилциклогексанон, 50%-ная H_2O_2 , HNO_3	82	76—77	—	—	10

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	4-Метилциклогексанон, 15%-ная H_2O_2 , HNO_3	82	82—83	—	—	—	10
	Ацетилацетон, 80%-ная H_2O_2	97	110—112	—	—	—	83
	Ацетилацетон, 50%-ная H_2O_2	37	105	—	—	—	41
	3,3,5-Триметилциклопента-1,2-диоксан, 30%-ная H_2O_2 , 70%-ная H_2SO_4	66	19	47—49 (0,03)	—	1.4397	86
α,α'-Дигидропероксиперекиси							
	Ацетон, 85%-ная H_2O_2	51	—	—	—	—	35
	Ацетон, 50%-ная H_2O_2	—	34—35	—	—	—	14
	Диизопропиловый эфир, H_2O_2	40—50	34—35	—	—	—	96
	Автоокисление изопропилового спирта	4	37	—	—	—	67, 77
	1,3-Дихлорацетон, 84%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	67	112—114	—	—	—	184

	1,3-Дибромацетон, 84%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	98	129	—	—	—	184
	Метилацетилацетон, 50%-ная H_2O_2	—	39—42	—	—	—	11
	Диэтилацетон, 50%-ная H_2O_2	—	30, 6	—	—	—	12, 89
	3,4-Диацетил-2,5-диметилфур-ан, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	45	143	—	—	—	193
	Циклопентанон, H_2O_2 , HCl	70, 574, 5—75	—	—	—	—	106
	Циклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , HNO_3	89	—	—	—	—	9, 98
	Циклогексанон, 34%-ная H_2O_2 , CH_3COOH	46, 5	—	—	—	—	97
	Циклогексанон, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	45	82—83	—	—	—	35
	4-Метилциклогексанон, H_2O_2 , HNO_3	82	108—109	—	—	—	10

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристики перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Действие вакуума на перекись флуоренона	—	85—90	—	—	—	35
	Ацетилацетон, H_2O_2 , H_2SO_4	91	108	—	—	—	41
	Ацетилацетон, H_2O_2	90	94	—	—	—	83
	2,5-Диметилфуран, H_2O_2	—	—	—	—	—	95

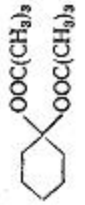
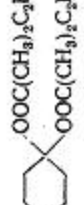
gem-Диперекиси

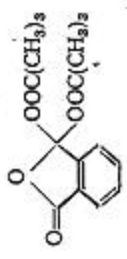




$CH_3OOC(CH_2)_2C_6H_5I_2$	Формальдегид, трет-амилгидроперекись, $HClO_4$	56	—	76—78(3)	0,9240	1,4250	50
$CH_3CH_2OOC(CH_2)_2I_2$	Ацетальдегид, трет-бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	—	—	—	—	1,4110	55
$CH_3CH_2OOC(CH_2)_2C_4H_9I_2$	Диэтилальдегид, ацетальдегид, трет-бутилгидроперекись	41	—	67—68(11)	—	1,4101 (n_D^{20})	204
	Ацетальдегид, трет-амилгидроперекись, $HClO_4$	87,5	—	60(1)	0,9141	1,4233	50


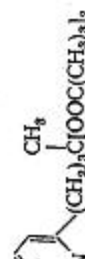
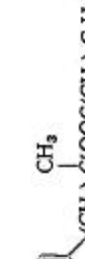

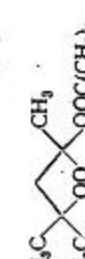
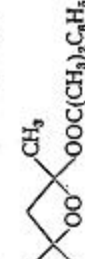
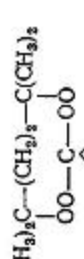
$(CH_3)_2C[OOC(CH_2)_2I_2]$	Ацетон, трет-бутилгидроперекись, минеральная кислота, углекислородный растворитель, B_2O_3	90	—	—	—	1,4098	98
$(CH_3)_2C[OOC(CH_2)_2C_6H_5I_2]$	Ацетон, трет-бутилгидроперекись, BF_3	77	—	—	—	1,4096	64
$(CH_3)_2C[OOC(CH_2)_2C_6H_5I_2]$	Ацетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	—	—	—	—	1,4093	85
$CH_3CH_2CH[OOC(CH_2)_2C_6H_5I_2]$	Ацетон, трет-амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	67,3	—	64—65(1)	0,9151	1,4230	59
$CH_3(CH_2)_2CH[OOC(CH_2)_2I_2]$	Ацетон, кумилгидроперекись, HCl , $(C_2H_5)_2O$	43,3	—	—	1,0426	1,52287	179
$(CH_3)_2CHCH[OOC(CH_2)_2I_2]$	Пропаналь, трет-амилгидроперекись, $HClO_4$	68,4	—	72—74(1)	0,9046	1,4269	50
$CH_3(CH_2)_2CH[OOC(CH_2)_2I_2]$	n-Масляный альдегид, трет-бутилгидроперекись, $HClO_4$	85	—	60—62(3)	0,8863	1,4170	63
$(CH_3)_2CHCH[OOC(CH_2)_2I_2]$	Изомасляный альдегид, трет-бутилгидроперекись, $HClO_4$	80	—	58(3)	0,8847	1,4145	53
$C_2H_5C[OOC(CH_2)_2I_2]$	Метилэтилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl (или HBr , H_2SO_4 , H_3PO_4) углекислородный растворитель	80	—	—	—	—	99
$C_2H_5C[OOC(CH_2)_2I_2]$	Метилэтилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , H_2O_2 (или $CaCl_2$)	85	—	—	—	1,4140	47, 85, 87
$C_2H_5C[OOC(CH_2)_2C_6H_5I_2]$	Метилэтилкетон, трет-амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	71	—	75—77(2)	0,8999	1,4254	53

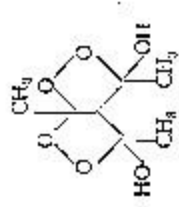
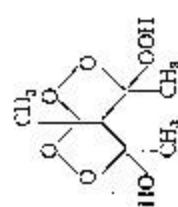
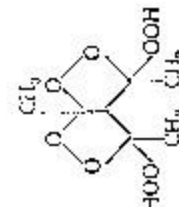
Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_{4}^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Метил-н-пропилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , B_2O_3	83	—	—	—	1,4168	47
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Метил-н-пропилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , CaCl_2	—	—	—	—	—	85
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$	Метилизопропилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , CaCl_2	56	—	—	0,8925	1,4194	53
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$	Диэтилкетон, трет-бутилгидроперекись, HCl , CaCl_2	79	—	—	—	1,4155	47, 85
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$	Диэтилкетон, гидроперекись трет-амила, HCl , CaCl_2	49,3	—	—	0,9108	1,4318	53
$\text{CH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Метиловый эфир левулиновой кислоты, трет-бутилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	79	—	—	0,9948	1,4330	182
$\text{CH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Метиловый эфир левулиновой кислоты, трет-амилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	65	—	—	0,9772	1,4349	182
$\text{CH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Метиловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, 78%-ная HClO_4	62	—	—	0,9615	1,4368	182

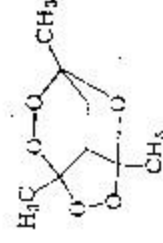
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Этиловый эфир левулиновой кислоты, трет-бутилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	78	—	—	0,9881	1,4328	182
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Этиловый эфир левулиновой кислоты, трет-амилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	62	—	—	0,9689	1,4345	182
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Этиловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, 78%-ная HClO_4	68	—	—	0,9527	1,4371	182
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Пропиловый эфир левулиновой кислоты, трет-бутилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	71	—	—	0,9737	1,4334	182
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Пропиловый эфир левулиновой кислоты, трет-амилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	70	—	—	0,9580	1,4344	182
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Пропиловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, 78%-ная HClO_4	60	—	—	0,9465	1,4372	182
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Бутиловый эфир левулиновой кислоты, трет-бутилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	64	—	—	0,9669	1,4336	182, 183
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Бутиловый эфир левулиновой кислоты, трет-амилгидроперекись, 78%-ная HClO_4	69	—	—	0,9465	1,4346	182
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OO}(\text{CH}_3)_2)_2$ CH_3	Бутиловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, 78%-ная HClO_4	70	—	—	0,9426	1,4380	182

Перекись	Исходные реагенты	% выход перекиси	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кап., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$C_5H_{11}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Амловый эфир левулиновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 78%-ная $HClO_4$	76	—	—	0,9580	1,4340	182
$C_6H_{11}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2C_2H_5]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Амловый эфир левулиновой кислоты, <i>трет</i> -амилгидроперекись, 78%-ная $HClO_4$	69	—	—	0,9416	1,4351	182
$C_6H_{11}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Амловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, 78%-ная $HClO_4$	71	—	—	0,9383	1,4385	182
$C_6H_{13}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Гексилловый эфир левулиновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, 78%-ная $HClO_4$	60	—	—	0,9564	1,4351	182
$C_6H_{13}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2C_2H_5]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Гексилловый эфир левулиновой кислоты, <i>трет</i> -амилгидроперекись, 78%-ная $HClO_4$	61	—	—	0,9383	1,4358	182
$C_6H_{11}OSO(CH_2)_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Гексилловый эфир левулиновой кислоты, 2-метил-2-гидропероксипентан, $HClO_4$	69	—	—	0,9339	1,4389	182
$CH_3(CH_2)_4C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Метил- <i>n</i> -бутилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	70	—	—	0,8954	1,4210	53
$(CH_3)_2CHCH_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Метилэробутилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl	74	—	—	—	1,4200	47
$(CH_3)_2CHCH_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	Метилэробутилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	—	—	—	—	1,4196	85
$(CH_3)_2CHCH_2C[OOC(CH_3)_2]_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	2-Метилпентанол-4-ол-2, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	—	—	—	—	1,4220	85
$[CH_3(CH_2)_4]_2C[OOC(CH_3)_2]_2$	Ди- <i>n</i> -пропилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	48	—	—	0,8835	1,4258	53
$[CH_3(CH_2)_4]_2C[OOC(CH_3)_2C_2H_5]_2$	Ди- <i>n</i> -пропилкетон, <i>трет</i> -амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	58	—	—	0,8990	1,4319	53
$[CH_3(CH_2)_4]_2C[OOC(CH_3)_2]_2$	Ди- <i>n</i> -бутилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	53	—	—	0,8814	1,4300	53
$[CH_3(CH_2)_4]_2C[OOC(CH_3)_2]_2$	Ди- <i>n</i> -амилкетон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	58	—	—	0,8721	1,4343	53
$[CH_3(CH_2)_4]_2C[OOC(CH_3)_2C_2H_5]_2$	Ди- <i>n</i> -амилкетон, <i>трет</i> -амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	78	—	—	0,8782	1,4382	53
	Циклогексанон, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, HCl , B_2O_3	88	—	—	—	1,4420 1,4395	47, 85 36
	Циклогексанон, <i>трет</i> -амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	76	—	—	0,9420	1,4470	53

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$C_4H_9CH[OOC(CH_3)_3]_2$	Бензальдегид, трет-бутилгидроперекись	95	—	—	—	1,5770	47
$C_4H_9CH[OOC(CH_3)_2C_6H_5]_2$	Бензальдегид, трет-бутилгидроперекись, HCl, $CaCl_2$	—	—	—	—	—	85
	Бензальдегид, трет-амилгидроперекись, $HClO_4$	44,8	—	—	0,9911	1,4800	53
	Фталилхлорид, трет-бутилгидроперекись	24,2	—	86—87	—	—	203
	Фурфурол, трет-бутилгидроперекись	83	—	—	1,0049	1,4523	52
	α' -Метилфурфурол, трет-бутилгидроперекись	74	—	—	1,0208	1,4585	52
	Фурфурол, трет-амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$, $(C_2H_5)_2O$	79	—	—	1,0028	1,4571	52
	Фурфурол, трет-амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	—	—	—	—	—	52

	α' -Метилфурфурол, трет-амилгидроперекись, $HClO_4$ (или HCl , $CaCl_2$)	77	—	—	1,0022	1,4593	52
	(α -Пирадил)-пентанон-4, трет-бутилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	31	—	—	0,9360	1,4569	53
	(α -Пирадил)-пентанон-4, трет-амилгидроперекись, HCl , $CaCl_2$	32	—	—	0,9615	1,4641	53
	3,3,5-Триметилциклопента-1,2-диоксанол-5, этилгидроперекись, H_2SO_4	76 56,8	—	72—76(17) 76—82(22)	—	1,4249 —	21 92
	3,3,5-Триметилциклопента-1,2-диоксанол-5, трет-бутилгидроперекись, H_2SO_4	85 57	—	79—80,5 (14)	—	1,4280 [n_D^{21}]	91, 92
	3,3,5-Триметилциклопента-1,2-диоксанол-5, кутилгидроперекись, H_2SO_4	80	—	—	—	1,4955 [n_D^{21}]	91
	Ацетон, 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексан, $CaSO_4$ (безводн.)	—	42—45	—	—	—	35

Перекись	Исходные реагенты	Выход, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Триэтилметан, H_2O_2 , H_2SO_4	18	123—130	—	—	—	43
	Триэтилметан, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	38	120—121	—	—	—	43
	Триэтилметан, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	10	117	—	—	—	43



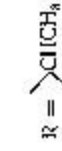
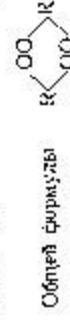
1,1,2-Триэтилметан,
30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4

46

120

193

Димерные циклические перекиси



Ацетальдегид, 10%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	100	—	—	—	—	19
Ацетальдегид, 11% H_2O_2 , P_2O_5 , $(C_2H_5)_2O$	—	—	—	Вязк. масло	—	—	15, 27
Перекись, α-оксиметил (взвеш.)	—	—	—	Вязк. масло	—	—	20
Протоионовый альдегид, 11% H_2O_2 , P_2O_5 , $(C_2H_5)_2O$	—	—	—	—	—	—	26
Ацетон, перуксусная кислота, уксусная кислота	94	132	—	—	—	—	30
Ацетон, H_2O_2 , уксусный ангидрид, H_2SO_4	40	132	—	—	—	—	36
Ацетон, 30%-ная H_2O_2 , HNO_3	—	—	—	—	—	—	31
Ацетон, α,β-дипропанон, H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	—	—	—	—	34



Перекиси	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилэтилкетон, перуксусная кислота, H_2SO_4	83	—	—	—	—	80
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилэтилкетон, H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	30	—	50(20)	1,0478	—	33
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилэтилкетон, 30%-ная H_2O_2 , HNO_3	—	—	—	—	—	31
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилэтилкетон, 2,5%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	—	1,042	—	100
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилэтилкетон, H_2SO_4	—	—	—	—	—	3
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Метилпропилкетон, 2,5%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4	—	—	—	1,006	—	34
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Диэтилкетон, 2,5%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	—	1,038	—	34
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ди-н-пропилкетон, H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	35	47—48	—	—	—	33
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Дивинилкетон, H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	17	—	Масло	>1	—	38
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклобутанон, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , конц. HCl	—	—	—	—	—	99

$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклопентанон, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , конц. HCl	86	155	—	—	—	80
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклопентанон, 34%-ная H_2O_2 , ацетонитрил, пропионовая кислота, HClO_4	30	173	—	—	—	186
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклопентанон, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , уксусный ангидрид	—	105—106	—	—	—	38
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклогексанон, перуксусная кислота, уксусная кислота, H_2SO_4	77,5	123—125	—	—	—	80
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклогексанон, 34%-ная H_2O_2 , ацетонитрил, пропионовая кислота, HClO_4	60	132	—	—	—	186
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , конц. HCl , CH_3OH	6	128—129	—	—	—	29
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Циклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , уксусный ангидрид	39	128—129	—	—	—	38
$R = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метилциклогексанон, H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	5	106—107	—	—	—	38

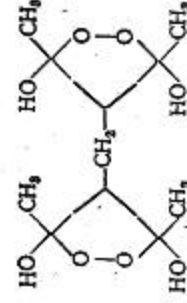
Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Температура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$	4-Метилциклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	31	71—72	—	—	—	38
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	4-Метилциклогексанон, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4 , HCl	7,8	103	—	—	—	99
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Циклопентанон, 34%-ная H_2O_2 , ацетонитрил, пропионовая кислота, HClO_4	75	103	—	—	—	186
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Циклооктанон, 34%-ная H_2O_2 , ацетонитрил, пропионовая кислота, HClO_4	20	98	—	—	—	186
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Циклододеканон, 34%-ная H_2O_2 , ацетонитрил, пропионовая кислота, HClO_4	25	201	—	—	—	186
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Бензальдегид, 2,6%-ная H_2O_2 , H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40	202—203—4 (разл.)	—	—	—	19 101
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Ацетофенон, H_2O_2 , H_2SO_4 , уксусный ангидрид	Незначит.	185—186	—	—	—	38
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Бензилкетон, H_2SO_4 , уксусный ангидрид	36	102—103	—	—	—	38

$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Дифенилхлорметан, 30%-ная H_2O_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CR}'_2$ ($\text{R}' = \text{H}$, CH_3 или C_2H_5), O_3	3	201	—	—	—	71
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Бензофенон, 30%-ная H_2O_2	—	214—216	—	—	—	71
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Бензофенон, перуксусная кислота, H_2SO_4 , уксусная кислота	—	—	—	—	—	75
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	1,1-Ди-(<i>n</i> -метоксифенил)-этилен, O_3	<1	187,5 (разл.)	—	—	—	80
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	1-(<i>n</i> -Толлил)-1-фенилэтилен, O_3 , H_2O_2	6,5	186,5—187,5	—	—	—	75
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	1,1-Ди-(<i>m</i> -толил)-этилен, O_3 , H_2O_2	—	183—184	—	—	—	71
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	1,1-Ди-(<i>n</i> -толил)-этилен, O_3 , H_2O_2	6,7	210—212	—	—	—	71
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Перекись гидропероксифлуорена, тетраацетат свинца	72	203	—	—	—	35
$R = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Перекись оксиметила, P_2O_5	—	—	—	—	—	21

Перекись	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{OO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O} \\ \quad \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{OO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OH} \end{array} $	Фенантрин, O_2 , CH_3OH	—	104—105	—	—	—	108

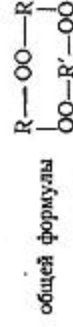
Прочие диперекиси

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} $	Фталевый диальдегид, трет-бутилгидроперекись, HCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	81	52—54	—	—	—	104
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Фталевый диальдегид, кумилгидроперекись, HCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	57	87	—	—	—	104
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array} $	Гександион-2,5, трет-бутилгидроперекись, HCl	34	—	85(3)	—	1,4296	63

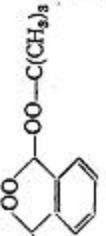
1,1,3,3-Тетраацетилпропан, 30%-ная H_2O_2

91	78—80	—	—	—	—	—	193
----	-------	---	---	---	---	---	-----


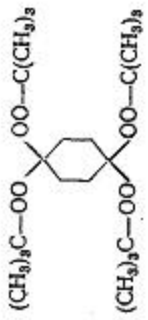
Тримерные циклические перекиси

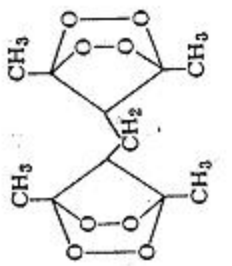
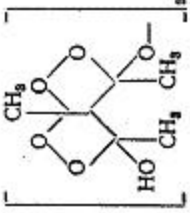


$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Пропионовый альдегид, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	—	1,089	1,4390	28
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ацетон, 50%-ная H_2O_2 , H_3PO_4	80	98	—	—	—	103
	Ацетон, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	—	—	—	14
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Ацетон, 30%-ная H_2O_2 , HNO_3	—	98	—	—	—	31
	Метилэтилкетон, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	30—32	—	—	—	11, 89
	Метилэтилкетон, 50%-ная H_2O_2 , уксусный ангидрид, уксусная кислота	—	—	50(20)	—	—	38
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Диэтилкетон, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	58—59	—	—	—	12, 89

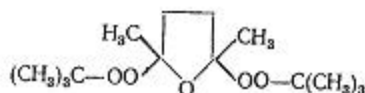
Перекиси	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	Характеристика перекиси				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	3,6-Дioxo-4,5-бенз-1,2-диоксан, трет-бутилгидроперекись, диоксан, HCl	—	103—105	—	—	—	104

Высшие перекиси

	Гександрон-2,5, трет-бутилгидроперекись, P ₂ O ₅	40	67	—	—	—	63
	Циклогександион-1,4, трет-бутилгидроперекись, HCl, CaCl ₂ , гексан	70	—	—	—	—	185

	1,1,3,3-Тетраацетилпропан, 30%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	96	167	—	—	—	193
	Триацетилметан, 30%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	1,7	146—147	—	—	—	43

γ -Дикетоны, например ацетониллацетон⁶³, реагируя с избытком гидроперекиси *трет*-бутила в присутствии водоотнимающих средств, образуют соединения типа



Автоокисление спиртов. Первичный продукт окисления спиртов — α -оксигидроперекись тождествен продукту при соединении перекиси водорода к кетонам⁶⁶⁻⁶⁸. Так, при фотосенсибилизированном окислении при комнатной температуре были получены α -оксигидроперекиси из пропанола-2, бутанола-2, пентанола-2 и пентанола-3. При автоокислении циклогексанола образуется 1-окси-1-гидропероксициклогексан, превращающийся далее в перекись 1-оксициклогексана¹⁸¹.

Перекиси карбонильных соединений получают и при окислении других соединений^{69, 70}, помимо спиртов.

Озонирование непредельных соединений. При озонировании непредельных соединений в ряде случаев отмечено образование алкокси- и ацилоксигидроперекисей, а также димерных, тримерных и полимерных циклических перекисей^{6, 71-74}. Выход циклических перекисей при озонировании не превышает нескольких процентов, и только в немногих случаях, например при озонировании тетрафенилэтилена⁷⁵ (выход 57%), этот метод может быть применен для препаративных целей.

Важнейшие методы получения различных перекисных производных карбонильных соединений, а также физико-химические характеристики этих производных суммированы в табл. 3.3.

2. Гидролиз и диссоциация

В растворах многие перекисные производные карбонильных соединений легко диссоциируют или гидролизуются с образованием исходных гидроперекисей и карбонильных соединений^{7, 16, 35, 36, 56, 62, 109}.

Так, растворимые в воде метилоксиметилперекись и этил- α -оксиперекись легко диссоциируют в воде на гидроперекись и альдегид¹⁶. α -Оксигидроперекиси из альдегидов быстро диссоциируют в воде и превращаются далее в более стабильные α, α' -диоксиперекиси^{7, 20}.

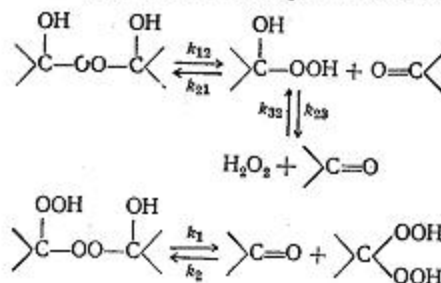
Как видно из табл. 3.4⁵⁴⁻⁵⁷, скорость диссоциации α -оксиперекисей слабо зависит от строения радикала исходной гидроперекиси, отделенного от реакционного центра α -оксиперекиси мостиком из двух кислородных атомов —OO—. Чем выше реакционная способность исходного карбонильного соединения, тем устойчивее к диссоциации полученная α -оксиперекись.

Таблица 3.4. Кинетические данные диссоциации α -оксиперекисей на исходные карбонильное соединение и гидроперекись (в среде CCl_4)⁵⁴⁻⁵⁷

Исходные реагенты для синтеза α -оксиперекиси и продукты ее диссоциации		$k_d \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ (при 20 °C)	$E^{\text{акт}}$, ккал/моль
карбонильное соединение	гидроперекись		
Ацетальдегид	Тетралила	0,9	9
Ацетальдегид	<i>трет</i> -Бутила	1,3	10
Ацетальдегид	Кумила	1,3	9
Ацетальдегид	1,1-Дифенилэтила	1,5	10
Ацетальдегид	Перекись 1-гидропероксициклогексана	1,3	10
Масляный альдегид	<i>трет</i> -Бутила	1,1	9
Кроновый альдегид	<i>трет</i> -Бутила	5	—
Циклогексанон	<i>трет</i> -Бутила	2,3	10
Циклогексанон	Кумила	2,6	10,5
Циклогексанон	Пинила	6	8
Циклогексанон	Тетралила	6	9,5
4-Метилциклогексанон	Тетралила	7	9
3-Метилциклогексанон	Тетралила	8	9
2-Метилциклогексанон	Тетралила	11	—
Ацетон	Тетралила	7	—
Метилэтилкетон	Тетралила	9	—
Метилизоамилкетон	Тетралила	9	—

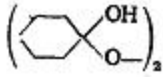
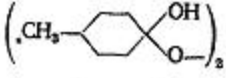
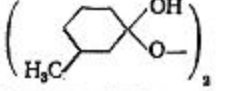
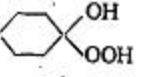
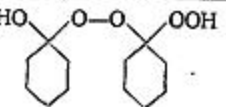
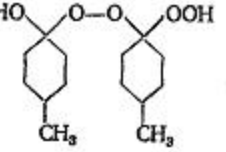
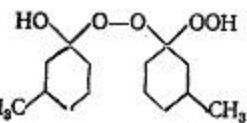
* Значения $E^{\text{акт}}$ определялись с точностью ± 2 ккал/моль.

Кислоты ускоряют подобную диссоциацию^{20, 110}. Так, перекись оксиметила²⁶ после растворения в водной 5 М H_2SO_4 за 30 мин приходит в состояние равновесия с исходными CH_2O и H_2O_2 . Так же диссоциируют в растворе перекиси, полученные из циклических кетон-ов ряда циклогексанола^{36, 109}. В общем виде протекающие при этом реакции можно представить следующими схемами¹¹¹⁻¹¹⁶:



Эту схему иллюстрируют данные табл. 3.5. Кислородсодержащие растворители и ароматические углеводороды, образуя с продуктами диссоциации водородные связи, способствуют увеличению глубины диссоциации¹¹²⁻¹¹⁵. В табл. 3.5 приведены значения констант ско-

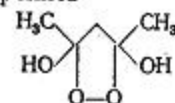
Таблица 3.5. Кинетические данные реакций образования и диссоциации перекисных производных циклических кетонов ряда циклогексанонов (в среде CCl_4 , при 20 °C и начальной концентрации перекисей 0,002 моль/л)⁴⁴⁻⁵⁷

Перекись	k_{12} , мин ⁻¹	$E_{12}^{\text{акт}}$, ккал/моль	k_{21} , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{21}^{\text{акт}}$, ккал/моль
	0,0007*	8,5 ± 1	0,09	12 ± 1,5
	0,0013*	8 ± 1	—	—
	0,0030*	7 ± 1	—	—
Гидроперекись	k_{23} , мин ⁻¹	$E_{23}^{\text{акт}}$, ккал/моль	k_{32} , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{32}^{\text{акт}}$, ккал/моль
	0,0007	20 ± 5	0,08	5,5 ± 2
Перекись	k_1 , мин ⁻¹	$E_1^{\text{акт}}$, ккал/моль	k_2 , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_2^{\text{акт}}$, ккал/моль
	0,001	12 ± 1	0,63**	4,5 ± 1
	0,0014	11,5 ± 1,5	1,8**	4,5 ± 1
	0,0087	10 ± 1,5	4,3**	4 ± 1

* В расчете на одну диссоциирующую группу.

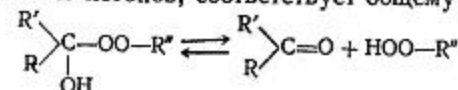
** Реагирует одна гидроперекисная группа образующейся *гем*-дигидроперекиси, вторая связана внутримолекулярной водородной связью и неактивна.

росте отдельных стадий указанных реакций в условиях, когда межмолекулярные водородные связи практически отсутствуют. Циклическая диоксиперекись



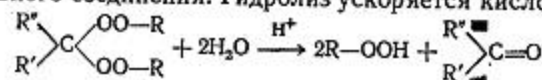
диссоциирует⁴¹ на исходный пентандион-2,4 и H_2O_2 ; константа скорости диссоциации (при 25 °C) в хлороформе и в диэтиловом эфире составляет $4 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ соответственно.

Кинетика диссоциации α -оксиперекисей, полученных как из альдегидов, так и из кетонов, соответствует общему уравнению



При введении кислородсодержащих добавок в раствор CCl_4 изменение величины константы скорости диссоциации проходит через максимум, поскольку и при диссоциации необходимо взаимодействие двух реакционных центров внутри молекулы, которые при низких концентрациях добавок активизируются благодаря образующимся водородным связям. При большом содержании полярной примеси реакционные центры блокируются благодаря неспецифической сольватации⁴⁸.

Перекиси, образовавшиеся с отщеплением элементов воды, например *гем*-диперекиси, циклические перекиси, не способны к обратимой диссоциации, но могут гидролизироваться до гидроперекиси и карбонильного соединения. Гидролиз ускоряется кислотами^{47, 48, 15}.



Циклические перекиси, полученные из низших кетонов, относительно легко гидролизуются с выделением перекиси водорода и кетона^{41, 103}.

Изучение кинетики кислотно-каталитического гидролиза тримерной перекиси, полученной из ацетона, в среде уксусной кислоты показало¹¹⁷, что скорость гидролиза пропорциональна концентрации перекиси в первой степени, а логарифм константы скорости есть величина, линейная функции кислотности среды H_0 ($E^{\text{акт}}$ 19,1 ккал/моль при H_0 1,13).

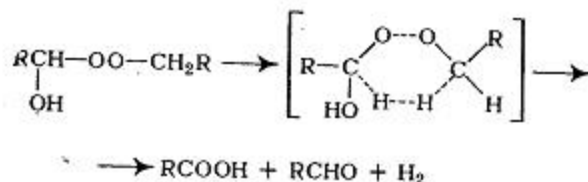
3. Термический распад

Основным продуктом разложения чистых α -оксигидроперекисей $\text{RCH}(\text{OH})\text{OOH}$ является кислота RCOOH ^{23, 79}. Кроме того, в продуктах распада были обнаружены H_2O , H_2 , CO_2 и ряд других продуктов*. Виланд и Винглер⁸⁰ считают, что при распаде перекиси ок-

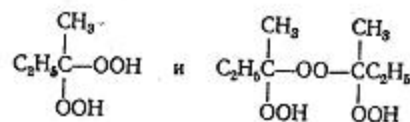
* Выделение водорода при термическом распаде некоторых гидроперекисей привело к выводу о протекании этой реакции через промежуточное образование α -оксиперекисей^{49, 89, 118}.

симетила одновременно с разрывом связи C—H образуется связь H—H и, таким образом, выделяется молекулярный водород.

Состав продуктов, кинетика, особенности распада α -оксиперексидов, по данным Дюхема и Мошера^{49, 121, 122}, хорошо объясняются исходя из механизма распада, включающего образование переходного состояния циклической структуры без образования атомов водорода.

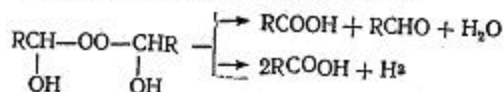


При разложении $(\text{CH}_3)_2\text{CHCD}_3\text{-OO-CD(OH)CH(CH}_3)_2$ выделение водорода (суммы H_2 , HD и D_2) происходит в 3–4 раза медленнее, чем при разложении недейтерированной перекиси, что также подтверждает протекание реакции распада с перераспределением связей в цикле без предшествующего разрыва связи O—O¹²³. Дигидроперекиси

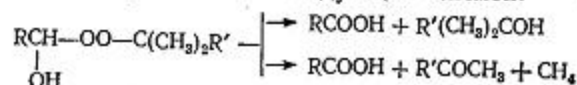


распадаются одинаковыми путями; начальной стадией распада этих перекисей является гомолитический распад одной из связей O—O¹²³.

Изучен¹²⁴ состав продуктов термического распада α -окси- и α, α' -диоксидперекисей, а также перекисей циклических кетон¹²⁶. Разложение перекисей осуществляется по радикальному механизму, поскольку они инициируют радикальную полимеризацию хлористого винила и скорость полимеризации соизмерима со скоростью распада. Состав продуктов разложения диоксиперекисей удовлетворительно описывается схемой



Наличие фенильного заместителя в алкильном радикале несколько изменяет направление распада диоксиперекисей. Распад α -оксиперекисей можно представить следующей схемой:



Распад перекиси 1-гидропероксициклогексила в среде CCl_4 приводит к образованию декан-1,10-дикарбоновой кислоты, 6-окси-

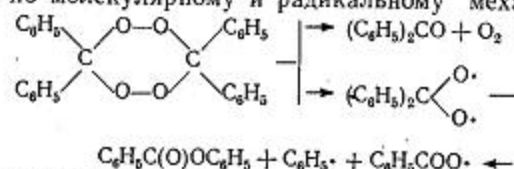
капроновой кислоты и ее лактона, воды и кислорода¹²⁵. Наряду с мономолекулярным распадом наблюдается взаимодействие продуктов распада — карбоновых кислот — с исходной перекисью, приводящее к ускорению разложения. Распад удовлетворительно описывается кинетическим уравнением

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 + k_2 C_2$$

где C_1 — концентрация перекиси, а C_2 — концентрация карбоновых кислот в растворе.

Следует отметить, что наложение реакций обратимой диссоциации α -оксиперекисных соединений осложняет кинетическую интерпретацию данных о скорости их термического распада.

Димерные циклические перекиси, получающиеся из бензальдегида¹⁰¹ и ацетона^{101, 127}, при нагревании распадаются с относительно высокой скоростью. Разложение димерной циклической перекиси, полученной из бензофенона, в цимоле и в нитробензоле протекает параллельно по молекулярному и радикальному механизмам^{128–130}.



Димерная циклическая перекись из циклогексанона распадается с образованием радикалов, инициирующих винильную полимеризацию⁸⁹.

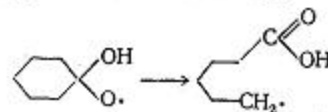
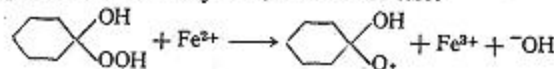
гем-Диперекисные соединения $\text{R}'\text{R}''\text{C(OOR)}_2$ в растворах разлагаются с большей скоростью, чем диалкилперекиси родственной структуры^{48, 131, 166}.

Рихе полагает, что распад 2,2-ди-(трет-бутилперокси)-бутана происходит через стадию образования бирадикала¹³².

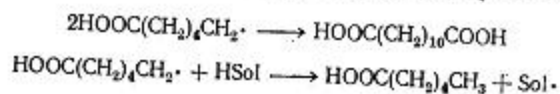
4. Распад в присутствии ионов металлов переменной валентности

Оксиметил- и α -оксизтилгидроперекиси под действием водных растворов сульфата железа (II) распадаются соответственно на формальдегид и муравьиную кислоту, ацетальдегид и уксусную кислоту^{7, 15, 22}.

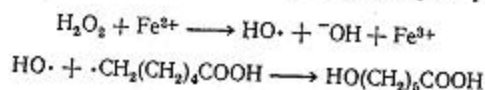
Наиболее полно изучено разложение 1-оксидциклогексилгидроперекиси^{30, 62, 80}, разлагающейся^{133–137, 187} в присутствии ионов Fe^{2+} . Реакция протекает по двухстадийной схеме:



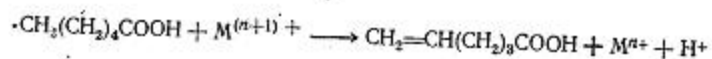
В качестве конечных продуктов реакции найдены декан-1,10-дикарбоновая кислота, циклогексанон, а также капроновая, ω-оксикапроновая и полимерные кислоты и небольшое количество капролактона^{36, 62}. Образование этих продуктов — следствие дальнейших превращений карбоксиалкильного радикала. Растворитель существенным образом влияет на соотношение продуктов: в метаноле, диоксане и других растворителях, легко отдающих водород, преимущественно образуется монокарбоновая капроновая кислота, тогда как в бензоле повышается выход декан-1,10-дикарбоновой кислоты:



Другие продукты образуются за счет реакции с участием радикалов $\text{HO}\cdot$, получающихся при реакции (H_2O_2 , в свою очередь, возникает при диссоциации 1-оксициклогексилгидроперекиси)



Разложение продукта взаимодействия циклогексанона с H_2O_2 , протекающее в присутствии сульфатов железа (III) и меди (II), приводит к образованию гексеновой кислоты по реакции с переносом электрона^{139, 139}:

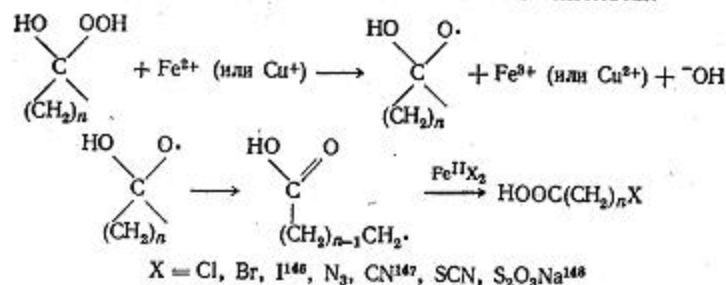


При наличии галоида или углеводородного заместителя в положении 2 разрыв связи C—C при перегруппировке указанного выше оксирадикала происходит преимущественно со стороны заместителя¹⁴⁰.

На основе окислительно-восстановительных реакций перекисных производных циклогексанона и других кетонов разработан ряд интересных синтезов ω-замещенных гексановых кислот (карбокси-радикалы могут взаимодействовать с олефинами, окисью углерода, NO, нитрилами, галогенами и другими агентами)^{139, 139, 141–145}.

При обработке 1-оксициклоалкилгидроперекисей водными растворами эквивалентных количеств солей Fe^{2+} или Cu^+ в присутствии избытка галогеноводородных кислот (или их солей), а также азидов, цианидов щелочных металлов и других солей были получены с вы-

жими выходами и замещенные алкановые кислоты:



5. Реакции перекисных производных карбонильных соединений

Алкилирование, ацилирование, галондирование. Гидроперекисные группы в перекисных производных альдегидов и кетонов могут подвергаться алкилированию⁷⁷. При отсутствии гидроперекисных групп алкилированию могут подвергаться и α-гидроксильные группы при действии спиртов в присутствии минеральных кислот в качестве катализаторов¹⁰¹ или диазометана⁷⁷.

Гидроперекисные группы перекисных производных карбонильных соединений (как и исходных H_2O_2 или $\text{R}-\text{OOH}$, присоединяющихся к альдегидам и кетонам) подвергаются и ацилированию. При этом образуются перафиры, рассмотренные в гл. 4. Ацилирование проводят действием галондангидридов^{35, 42, 70–72} или ангидридов кислот⁸³. Реакция ацилирования часто используется для установления строения перекисных производных альдегидов и кетонов. Оксигруппы α-окси- и α,α'-диоксиперекисей также могут подвергаться ацилированию действием уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты как катализатора^{184, 196}.

При действии HCl на α-оксиметилалкилперекиси гидроксильная группа легко замещается на хлор¹⁸⁹, аналогичные перекиси можно получать и непосредственно, действуя сухим HCl на смесь альдегида и гидроперекиси¹⁸⁹.

Восстановление и прочие реакции. По отношению к I^- и другим восстановителям перекисные производные карбонильных соединений располагаются в ряд^{7, 35, 71}: α-оксигидроперекиси > α-оксиперекиси > димерные циклические перекиси > гем-диперекиси >> тримерные циклические перекиси.

Криге указывает³⁵, что лучшим катализатором гидрирования перекисных производных кетонов является палладий, платина значительно менее активна.

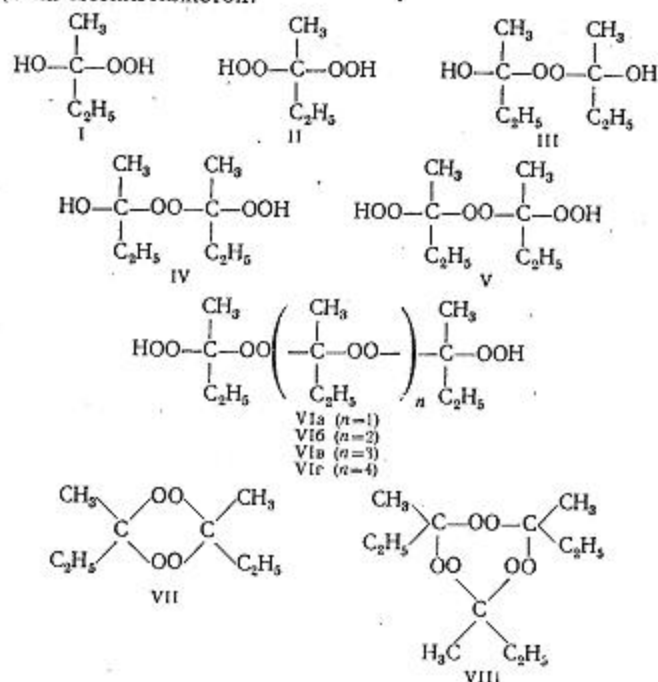
Димерные перекиси, полученные из ацетона, метилэтилкетона, восстанавливаются водородом в момент выделения до соответствующих кетонов^{100, 149}, действие металлического натрия, стружек железа и цинка приводит к тому же результату^{71, 149}. Бензольное кольцо

димерной перекиси, полученной из бензальдегида, нитруется концентрированной азотной кислотой без разрушения перекисных групп¹⁹¹.

6. Важнейшие представители

В промышленности из перекисных производных карбонильных соединений наибольшее применение нашли перекиси циклогексанона и метилэтилкетона (см. также гл. 7). Перекиси ацетона ввиду их особо высокой взрывоопасности в настоящее время применяют в незначительном количестве. Некоторые иностранные фирмы выпускают перекисные производные альдегидов. Промышленные продукты, как правило, являются смесями перекисных производных. Из перекисей кетонов только некоторые производные циклогексанона и 2,2-ди-(*трет*-бутилперокси)-бутан выпускают в виде индивидуальных соединений.

Перекисные производные метилэтилкетона. Известны следующие перекисные производные, полученные при действии перекиси водорода на метилэтилкетон:



Взаимодействие метилэтилкетона с H_2O_2 почти всегда приводит к сложной смеси перекисных продуктов, состав которой (а следовательно, и иницирующая способность) меняется в зависимости от условий. Выпускаемые в промышленном масштабе перекиси метил-

этилкетона всегда являются сложными смесями и имеют весьма различные свойства^{151, 152, 154-157, 176-178, 196, 197} (см. также гл. 7).

При взаимодействии метилэтилкетона с 30%-ной H_2O_2 в присутствии HCl и HNO_3 при молярном соотношении H_2O_2 : кетон от 0,2 до 4 образуется смесь нециклических продуктов I, II, IV, V с примесью циклических перекисей. Смесь перекисей отделяется от водной фазы высаливанием сульфатом натрия¹⁹⁷. При применении указанных кислотных катализаторов в количестве не выше 10 вес. % получается¹⁹⁸ смесь со средним содержанием $\text{O}_{\text{акт}}$ 10%*.

Применение в качестве катализатора H_3PO_4 ¹⁹⁹ приводит к смеси, состав которой отличается от указанного выше тем, что вместо оксидропероксиперекиси присутствует диоксиперекись метилэтилкетона; после разделения слоев раствор перекисей нейтрализуют карбонатом кальция. Если в качестве катализатора применяется H_2SO_4 (реакция проводится в среде диметилфталата при температуре около 0°C)¹⁷⁰, то получается смесь, содержащая продукты I — V. Смесь перекисей метилэтилкетона (с содержанием $\text{O}_{\text{акт}}$ 9,25%) в виде 68%-ного раствора перекисей в диметил- или диэтилфталате получается¹⁹⁰ при действии на метилэтилкетон 30%-ной водной H_2O_2 при 45°C в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 . Перекись, состоящая из I, V и VII, получена взаимодействием метилэтилкетона с 80—90%-ной H_2O_2 в присутствии кислотных катализаторов¹⁷¹.

Эффективный инициатор отверждения на основе перекисей метилэтилкетона может быть получен действием 25—50%-ной H_2O_2 на метилэтилкетон в присутствии кислотных катализаторов при температуре ниже 30°C и последующим смешением реакционной смеси с избытком водной щелочи и инертным разбавителем (диметилфталат)¹⁷². Перекисный продукт, по-видимому перекись V, получают и при обработке метилэтилкетона разбавленной перекисью водорода (0,25—2,5 моль H_2O_2 на 1 моль кетона) в присутствии кислотного катализатора⁹⁰. Согласно¹⁷³, эффективный инициатор на основе перекисных продуктов метилэтилкетона получается при постепенном добавлении метилэтилкетона, растворенного в инертном органическом растворителе, к смеси H_2O_2 и H_2SO_4 (или H_3PO_4). Авторы отмечают повышенную безопасность производства, высокий выход и хорошее качество продукта.

Из индивидуальных перекисных продуктов метилэтилкетона препаративным путем удалось получить в свободном состоянии только II, V, VII и VIII, остальные перекиси идентифицированы в смеси продуктов¹¹. Через некоторое время после выделения в чистом виде соединения II и V превращаются в смеси продуктов.

2,2-Дигидропероксибутан II — маслянистое вещество, которое не удается кристаллизовать даже при -70°C . Хорошо растворимо в воде. Выделяется из смеси перекисных продуктов, полученной

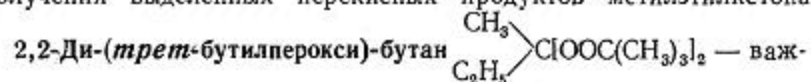
* Мелкодиспергированную воду из перекисей метилэтилкетона и их растворов можно удалить пропусканием продуктов через мелкопористый слой стекла или керамики¹⁹⁰.

по¹¹ многократной экстракцией из пентанового раствора водой. Водные экстракты в свою очередь экстрагируют эфиром. Эфир после сушки раствора упаривают.

Дигидропероксиперекись V — кристаллическое вещество. Получается из смеси перекисных продуктов, полученной по¹¹ многократной перекристаллизацией из *n*-пентана с последующей возгонкой.

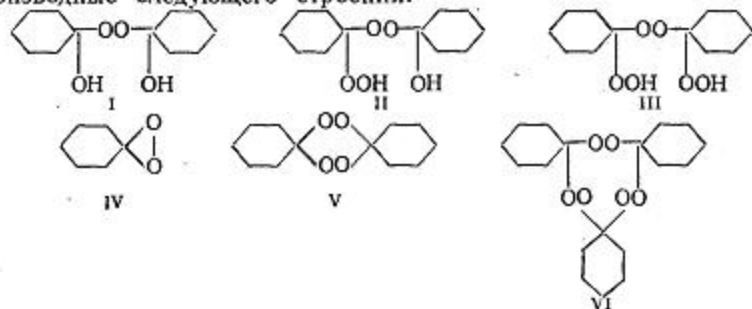
Димерная циклическая перекись VII — бесцветная жидкость с приятным запахом; нагревание выше 100 °С, а также действие концентрированной серной кислоты приводит к взрыву^{3, 31, 38, 80, 100}. Разбавленная серная кислота на холоду разлагает VII до смеси метилэтилкетона и бутанон-2-ола.

Тримерная циклическая перекись VIII — кристаллическое вещество, при 100 °С сильно взрывает; не реагирует с иодистым калием в кислом растворе. В табл. 3.3 приведены различные методы получения выделенных перекисных продуктов метилэтилкетона.



нейшая из перекисей, получаемых при действии гидроперекисей на кетоны. Ее применяют в качестве инициатора при повышенных температурах без добавок ускорителей. Перекись получают действием *трет*-бутилгидроперекиси на метилэтилкетон в присутствии минеральных кислот в качестве катализатора^{47, 48, 65, 86, 93, 174, 193} (см. также табл. 3.3). Применение углеводородного растворителя повышает селективность синтеза⁹³. 2,2-Ди-(*трет*-бутилперокси)-бутан представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в ацетоне, толуоле, октане, эфирах фталевой кислоты и нерастворимую в воде; теплота сгорания 1869 ккал/моль (жидкости при 25 °С)⁴⁸. Исследован термический распад растворов перекиси в различных растворителях. При нагревании чистой перекиси до 127 °С она разлагается со взрывом. Взрывается и при ударе; 50%-ные растворы к удару не чувствительны. При поджигании очень интенсивно горит. Перекись выпускают в виде различных товарных форм^{154, 197, 201, 202} (см. также табл. 7.1).

Перекисные производные циклогексанона. Известны перекисные производные следующего строения:



Важнейшие методы их синтеза приведены в табл. 3.3. Перекиси I—III, как и другие перекиси, синтезируемые из кетонов и перекиси водорода, получают в промышленности по одной технологической схеме. Состав перекисей регулируется соотношением реагентов и концентрацией добавляемой минеральной кислоты. Перекиси I и II получают из циклогексанона и перекиси водорода в эфире^{78, 158}. С помощью водного раствора H_2O_2 ^{84, 159} получают перекиси II и III, а также их смеси.

Описан¹⁶⁰ непрерывный способ получения перекиси I с использованием 40%-ной H_2O_2 . Чистая перекись III, согласно⁸⁸, получена в присутствии большого количества минеральной кислоты и избытка разбавленной водной H_2O_2 . В уксуснокислой безводной среде с добавкой минеральной кислоты получена перекись IV^{97, 161}. В патенте¹⁶² предлагают проводить синтез перекисей взаимодействием циклогексанона с H_2O_2 в присутствии минеральной кислоты при температурах 35—60 °С. По окончании реакции добавляют инертный наполнитель. В этих условиях получается не паста, а высококонцентрированный раствор перекисей неустойчивого состава. Синтез перекисей циклогексанона проводят, вводя флегматизатор как в реакционную массу^{160, 163}, так и в сырой продукт^{162, 164}.

Для очистки перекисей перекристаллизацией используют диэтиловый эфир⁷⁸, уксусную кислоту⁹⁵, водный этанол⁶⁸. Насыщенные растворы II в дибутилфталате содержат 4,8 (при 20 °С) и 16,7 вес. % (при 40 °С) перекиси; в этаноле — соответственно 7,2 и 54 вес. %.

Перекиси I—III стабильны при комнатной температуре; при нагревании до 35—40 °С наблюдается медленное разложение. Хранить их следует при температуре не выше 25 °С в сухом месте и не на прямом солнечном свете. Для изготовления сосудов для перекисей наиболее приемлем полиэтилен, а кристаллические увлажненные продукты можно содержать в пропарафинированной картонной таре. Сравнение скоростей отверждения полиэфирных смол перекисями циклогексанона при низких температурах в присутствии кобальтового ускорителя показывает^{9, 10, 97, 165} (см. гл. 7), что активность их растет в ряду $\text{III} < \text{II} < \text{I}$, циклические перекиси V и VI инертны. Перекись IV способна инициировать полимеризацию, однако условия ее применения не сообщены¹⁶¹.

Перекись 1-оксикиклогексила I представляет собой твердое кристаллическое вещество. В воде нерастворима, но хорошо растворяется в спирте и ацетоне, в бензоле умеренно растворима.

При изучении синтеза перекиси I действием на циклогексанон водной перекиси водорода была установлена необходимость проведения реакции в строго нейтральной среде⁹. Оптимальный режим процесса: молярное соотношение 30%-ной H_2O_2 и циклогексанона 1 : 2; разбавление реакционной массы водой (2 вес. ч. на 1 вес. ч. кетона); pH реакционной смеси 7; температура 25—30 °С, время синтеза — 11 ч. Выход перекиси 81%, чистота > 98%. Суммарный тепловой эффект синтеза: 3 ккал на 1 моль исходного кетона.

Из перекисей циклогексана наиболее широко применяется в промышленности 1-окси-1-гидропероксициклогексилперекись II. Она представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в спирте, ацетоне, бензоле, но нерастворимое в воде.

Оптимальные условия синтеза перекиси II: мольное соотношение 30%-ной H_2O_2 и циклогексана 1 : 1, концентрация минеральной кислоты 0,16 экв/л реакционной массы, температура 20—30 °C. В реактор вводят 2 вес. ч. воды на 1 вес. ч. циклогексана для разбавления реакционной смеси. Выход перекиси¹⁶⁰ 80%.

Перекись 1-гидропероксициклогексана III — кристаллическое вещество, имеющее кристаллы моноклинной системы с размерами ячейки $10,50 \times 6,99 \times 19,08$ Å; угол C—O—O в гидроперекисной группе равен $110,4^\circ$, а в перекисной группе $107,9^\circ$; межплоскостной угол $COOC$ $126,3^\circ$, среднее расстояние между атомами O—O $1,47$ Å¹⁶⁰.

Для получения перекиси III действием водной перекиси водорода необходимо проводить реакцию в сильноокислой среде при значительном избытке перекиси водорода^{9, 98}. Оптимальный режим процесса: мольное соотношение H_2O_2 и циклогексана 2 : 1, разбавление реакционной массы водой (1 вес. ч. на 1 вес. ч. кетона); концентрация минеральной кислоты 1,6 экв/л реакционной смеси; температура 25—30 °C; время стадии синтеза — 1 ч после смешения реагентов. Выход перекиси 88%, чистота > 95%. Суммарный тепловой эффект синтеза $10,5$ ккал на 1 моль исходного кетона.

Циклическая перекись IV^{97, 101} — кристаллическое вещество. Медленность выделения ею I_2 из раствора KI указывает на отсутствие гидроперекисных групп.

Димерная циклическая перекись V — кристаллическое вещество, взрывающееся при ударе и нагревании^{36, 38, 99}. Кристаллы триклинной системы; параметры ячейки, содержащей одну молекулу: $5,8 \times 6,06 \times 9,48$ Å, $\alpha = 85,5^\circ$, $\beta = 88,5^\circ$, $\gamma = 62,6^\circ$, длина связи O—O $1,48$ Å¹⁰⁰.

Тримерная циклическая перекись циклогексана VI — кристаллическое вещество, химически весьма инертное по отношению к восстановителям^{35, 97}.

Зарубежная промышленность выпускает ряд инициаторов на основе перекисей циклогексана^{150–154, 106, 197} (см. также гл. 7), различающихся по составу перекисных соединений (часто содержащих смеси нескольких соединений), а также по типу наполнителя-флегматизатора.

Литература

1. L. Legler, Ann., 217, 381 (1882).
2. L. Legler, Ber., 18, 3343 (1885).
3. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 32, 3625 (1899).
4. Ч. Х. Хассел, Органические реакции, Сборник 9, пер. с англ. под ред. И. Ф. Луценко, Издательство, 1959, стр. 82.
5. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, С. Н. Вирезуб, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 10, Госхимиздат, 1961, стр. 7.

6. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251 (1958).
7. A. Rieche, Ber., 64, 2328 (1931).
8. A. Rieche, Alkylperoxyde u. Ozonide, Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig, 1931.
9. В. Л. Антоновский, А. Ф. Нестеров, О. К. Ляшенко, ЖПХ, 40, 2555 (1967).
10. В. Л. Антоновский, А. Ф. Нестеров, Х. В. Цубина, И. М. Альшиц, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 100.
11. N. Milas, A. Golubovič, J. Am. Chem. Soc., 81, 5824 (1959).
12. N. Milas, A. Golubovič, J. Am. Chem. Soc., 81, 3364 (1959).
13. N. Milas, J. Belic, J. Am. Chem. Soc., 81, 3358 (1959).
14. N. Milas, A. Golubovič, J. Am. Chem. Soc., 81, 6461 (1959).
15. A. Rieche, R. Meister, Ber., 64, 3335 (1931).
16. A. Rieche, Ber., 63, 2442 (1930).
17. J. W. Nef, Lieb. Ann., 298, 292 (1897).
18. P. L. Kooymann, W. L. Ghijzen, Rec. trav. chim., 66, 205 (1947).
19. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 33, 2479 (1900).
20. H. Wieland, A. Wiegler, Ann., 431, 301, 315 (1923).
21. A. Rieche, Ber., 66, 718 (1933).
22. A. Rieche, R. Meister, Ber., 68, 1465 (1935).
23. E. Späth, M. Pailler, M. Schmid, Ber., 74, 1552 (1941).
24. N. Milas, P. Panagiotakos, J. Am. Chem. Soc., 68, 533 (1946).
25. C. N. Satterfield, C. Case, Ind. Eng. Chem., 46, 998 (1954).
26. B. L. Dunicz, D. D. Perrin, D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc., 47, 1210 (1951).
27. A. Rieche, R. Meister, Ber., 72, 1933 (1939).
28. A. Rieche, R. Meister, Ber., 72, 1938 (1939).
29. R. P. Bell, W. C. E. Higginson, Proc. Roy. Soc., A197, 141 (1949).
30. R. P. Bell, B. Darwent, Trans. Faraday Soc., 46, 34 (1950).
31. G. H. Björklund, W. H. Hanicher, Trans. Roy. Soc. Can., 44, sec. 3, 25 (1950).
32. A. Rieche, M. Schulz, Angew. Chem., 71, 577 (1959).
33. A. Golubovič, Bull. Sci. Conseil. Acad. R.S.S.Y., 9, 30 (1964).
34. M. Pastureau, Bull. Soc. chim. France, 5, 227 (1909).
35. R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, Ann., 565, 7 (1949).
36. M. Kharasch, G. Sosnovsky, J. Org. Chem., 23, 1322 (1958).
37. M. Stoll, W. Scherrer, Helv. chim. acta, 13, 142 (1930).
38. W. Dittley, M. Inkel, H. Stephan, J. prakt. Chem., 154, 219 (1940).
39. A. Rieche, Ch. Bischoff, Chem. Ber., 95, 77 (1962).
40. A. Rieche, Ch. Bischoff, M. Pulz, Chem. Ber., 95, 2005 (1962).
41. N. Milas, O. Mageli et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 222 (1963).
42. N. Milas, A. Golubovič, J. Org. Chem., 27, 4319 (1962).
43. A. Rieche, Ch. Bischoff, D. Prescher, Chem. Ber., 97, 3071 (1964).
44. O. Blank, H. Finkenbeiner, Ber., 31, 2979 (1898).
45. K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1516 (1960).
46. K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 102 (1961).
47. F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1432 (1949).
48. F. H. Dickey, J. H. Raley et al., Ind. Eng. Chem., 41, 1673 (1949).
49. L. Durham, C. Wurster, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 332 (1958).
50. З. Ф. Назарова, А. Е. Батор, В. Д. Енальев, М. К. Романович, ЖОХ, 34, 2430 (1964).
51. A. Rieche, Chem. Ber., 94, 2932 (1961).

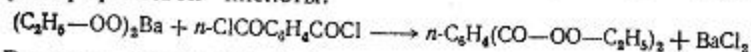
52. А. И. Сорокина, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. орг. хим., 1, 1881 (1965).
53. З. Ф. Назарова, Ю. Е. Бочарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. орг. хим., 2, 259 (1966).
54. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, Ж. орг. хим., 3, 245 (1967).
55. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, Ж. орг. хим., 3, 1011 (1967).
56. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 442.
57. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 43, 2549, 2727 (1969).
58. D. Barnard, K. R. Hargrave, G. M. P. Higgins, J. Chem. Soc., 1956, 2849.
59. A. F. Everett, G. Y. Minkoff, Trans. Faraday Soc., 49, 410 (1953).
60. Г. Д. Любарский, М. Я. Каган, ЖФХ, 6, 536 (1935).
61. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, 57, 205 (1955).
62. Н. А. Карташова, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т (1966).
63. A. Rieche, Ch. Bischoff, M. Pulz, Chem. Ber., 98, 321 (1965).
64. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Ж. орг. хим., 1, 993 (1965).
65. З. Ф. Назарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Хим. пром. Укр., № 3, 11 (1966).
66. G. O. Schenck, H. D. Becker, Angew. Chem., 70, 504 (1958).
67. G. O. Schenck, H. D. Becker et al., Chem. Ber., 96, 509 (1963).
68. N. Brown, M. Hartig et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 1576 (1955).
69. К. И. Иванов, ЖОХ, 6, 470 (1936).
70. К. И. Иванов, в сб. «Проблемы кинетики и катализа», под ред. М. Б. Неймана, вып. 4, Госхимиздат, 1940, стр. 143.
71. C. Marvel, V. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 60, 1455 (1938).
72. R. Criegee, G. Lohaus, Ann., 583, 6 (1953).
73. R. Criegee, Peroxide Reaction Mechanisms, N.Y., Interscience, 1962, p. 29.
74. P. S. Bailey, Chem. Rev., 58, 926 (1958).
75. C. Marvel, V. Nichols, J. Org. Chem., 6, 296 (1941).
76. A. Rieche, R. Meister, Angew. Chem., 49, 101 (1936).
77. Пат. ФРГ 1076688 (1960).
78. N. Milas, S. Harries, P. Panagiotakos, J. Am. Chem. Soc., 61, 2430 (1939).
79. Пат. США 2568682 (1951).
80. Пат. США 3076852 (1963).
81. А. А. Попова, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Волгоградск. политехн. ин-т, Материалы научной конференции, т. II, Химия и химическая технология, Волгоград, Нижневолжское книжн. изд., 1965.
82. N. Milas, P. Reeler, O. Magelli, J. Am. Chem. Soc., 76, 2322 (1954).
83. Пат. ГДР 28026 (1962).
84. Голланд. пат. 106272 (1963).
85. Пат. США 2455569 (1948).
86. A. Rieche, E. Schmitz, E. Gründemann, Chem. Ber., 93, 2443 (1960).
87. З. Ф. Назарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. орг. хим., 2, 1052 (1966).
88. К. И. Иванов, В. К. Савинова, Е. Г. Михайлова, ЖОХ, 8, 51 (1938).
89. Пат. США 3003000 (1961).
90. Пат. США 3047406 (1962).
91. Пат. ГДР 22272 (1961).
92. Пат. ФРГ 1093375 (1961).
93. Пат. США 2537853 (1951).
94. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Ж. орг. хим., 1, 1934 (1965).
95. D. Seebach, Chem. Ber., 96, 2712 (1963).
96. R. Criegee, K. Metz, Chem. Ber., 89, 1714 (1956).
97. E. Szarvasi, Chim. et ind., 78, 480 (1957).
98. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, А. Ф. Нестеров, Авт. свид. СССР 177883 (1966); Бюлл. изобр., № 2 (1966).
99. Пат. США 3116300 (1963).
100. M. Pastureau, C. r., 144, 90 (1907).
101. Ф. И. Березовская, Е. К. Варфоломеева, В. Г. Стефановская, ЖФХ, 18, 323 (1944).
102. A. Rieche, Angew. Chem., 73, 57 (1961).
103. R. Volffenstein, Ber., 28, 2265 (1895).
104. A. Rieche, Chem. Ber., 97, 190 (1964).
105. Пат. ФРГ 1903114 (1969).
106. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Н. И. Кириллов, Е. М. Самарина, Высокомолекул. соед., 3, 1176 (1961).
107. Пат. ГДР 23442 (1962).
108. Ph. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 78, 3811 (1956).
109. W. Coorer, W. H. Davison, J. Chem. Soc., 1952, 1180.
110. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиз, Усп. хим., 25, 969 (1956).
111. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 39, 629 (1965).
112. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 39, 2901 (1965).
113. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 40, 19 (1966).
114. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 40, 3078 (1966).
115. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, ЖФХ, 42, 920 (1968).
116. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», 1962.
117. Y. Furuya, Y. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 419 (1963).
118. A. Rieche, F. Hitz, Ber., 62, 2458 (1929).
119. K. Wirtz, K. F. Bonhoeffer, Z. phys. Chem., B32, 108 (1936).
120. J. B. Jailliet, C. Ouellet, Canad. J. Chem., 29, 1046 (1951).
121. L. Durham, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 82, 4537 (1960).
122. L. Durham, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 84, 2811 (1962).
123. А. И. Кириллов, Ж. орг. хим., 1, 1226 (1965).
124. А. И. Кириллов, Ж. орг. хим., 2, 1048 (1966).
125. В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев, Ж. орг. хим., 2, 473 (1966).
126. А. И. Кириллов, Ж. орг. хим., 3, 325 (1967).
127. И. А. Коршунов, А. И. Калинин, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963.
128. С. В. Лебедев, Ber., 56, 2349 (1923).
129. E. P. Kohler, N. K. Richtmyer, J. Am. Chem. Soc., 52, 2038 (1930).
130. J. I. Kadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, J. Chem. Soc., 1960, 4897.
131. В. В. Зайцева, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1967.
132. A. Rieche, Ch. Bischoff, Chem. Ber., 96, 2607 (1963).
133. J. B. Braunwarth, G. W. Crosby, J. Org. Chem., 27, 2064 (1962).
134. A. Rieche, Ber., 75, 1016 (1942).
135. M. Kharasch, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 19, 1921 (1954).
136. F. Minisci, U. Pallini, Gazz. chim. ital., 91, 1030 (1961).
137. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1955, 3463.
138. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., 85, 1437 (1963).
139. Пат. США 3013068 (1961).
140. F. Minisci, A. Portolani, Gazz. chim. ital., 89, 1921 (1959).
141. D. D. Coffman, H. N. Cripps, J. Am. Chem. Soc., 80, 2880 (1958).
142. D. D. Coffman, R. Cramer, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., 80, 2882 (1958).

143. F. Minisci, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 1910 (1959).
144. F. Minisci, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 357.
145. Л. И. Богуславская, *Усп. хим.*, **34**, 1199 (1965).
146. F. Minisci, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 626 (1959).
147. F. Minisci, A. Portolani, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 1941 (1959).
148. F. Minisci, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 2428 (1959).
149. M. Pastureau, C.r., **1591** (1905).
150. Cyclonox, Noury and Van der Lande (проспект).
151. Oxydo Gesellschaft für chemische Produkte, MBU ABT Lucidol-Produkte (проспект).
152. Organic Peroxides, Novadel Ltd. (проспект).
153. Organic Peroxides, Product Guide A, Noury and Van der Lande, 1959 (проспект).
154. Organic Peroxides, Nippon Oils and Fats Co., Ltd. (проспект).
155. Butanox a. Iso-Butanox, Noury and Van der Lande (проспект).
156. Methyl-Ethyl-Ketone Peroxide SD, Laporte Chemicals Ltd. (проспект).
157. Methyl-Ethyl-Ketone Peroxide HA, Laporte Chemicals Ltd. (проспект).
158. Пат. США 2298405 (1942).
159. Пат. США 2750421 (1956).
160. Пат. СССР 88294 (1959).
161. Франц. пат. 1163205 (1958).
162. Пат. ФРГ 1060857 (1959).
163. Япон. пат. 3681 (1961).
164. Пат. США 2858280 (1958).
165. F. Danusso, D. Sianesi, *Chem. e ind. (Milan)*, **37**, 278 (1955).
166. В. Л. Антоновский, А. Ф. Нестеров, О. К. Ляшенко, Ю. М. Ненашев, *Хим. пром.*, № 7, 496 (1964).
167. Яп. пат. 17127 (1960).
168. Яп. пат. 17128 (1960).
169. Яп. пат. 18274 (1960).
170. Яп. пат. 17225 (1960).
171. Англ. пат. 827511 (1960).
172. Англ. пат. 912061 (1962).
173. Пат. ПНР 48661 (1964).
174. Пат. США 2400041 (1946).
175. Пат. США 2403709 (1946).
176. Яп. пат. 11605 (1963).
177. Англ. пат. 998686 (1965).
178. Methyl-Ethyl-Ketone Peroxide PGS, Laporte Chemicals Ltd. (проспект).
179. В. П. Масленников, В. П. Сергеева, Л. Н. Яникитова, *Труды по химии и химической технологии (Горький)*, вып. 2, 1967, стр. 220.
180. T. Ledal, T. Sobbjor, *Acta chem. scand.*, **21**, 1658 (1967).
181. L. H. Vuxbaum, *Lieb. Ann.*, **706**, 81 (1967).
182. А. Н. Сорокина, А. Е. Батор, М. К. Романцевич, *Ж. орг. хим.*, **3**, 861 (1967).
183. S. W. Bukata, L. L. Zabrocki et al., *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 261 (1964).
184. M. Schulz, K. Kirschke, E. Hühne, *Chem. Ber.*, **100**, 2242 (1967).
185. Англ. пат. 1049960 (1966).
186. T. Ledal, *Acta chem. scand.*, **21**, 1656 (1967).
187. V. J. Karpjitzky, *Chim. et ind. gen. chim.*, **100**, 369 (1968).
188. R. C. Subban, C. Hewlett, *J. Chem. Soc.*, **1968**, (C), 2983.
189. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, С. Н. Забурдаева, *Ж. орг. хим.*, **4**, 1302 (1968).
190. А. И. Шрейберт, Л. М. Кохан, А. П. Хардин, *Ж. орг. хим.*, **4**, 719 (1968).
191. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, А. М. Курдюков, авт. свид. 209435 (1968); *Бюлл. изобр.*, № 5, (1968).
192. А. И. Шрейберт, Н. В. Елсаков, А. П. Хардин, А. А. Попова, В. И. Ермаченко, Е. М. Козлов, *Ж. орг. хим.*, **4**, 1190 (1968).
193. C. Bischoff, A. Rieche, *Ann.*, **725**, 87 (1969).
194. Е. М. Козлов, А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, В. И. Ермаченко, *Ж. орг. хим.*, **5**, 427 (1969).
195. Е. М. Козлов, А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, *Ж. орг. хим.*, **3**, 427 (1967).
196. Organic Peroxides, Luperco, Production Program Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
197. Polymerisation Initiators, Electrochemische Werke, München (проспект).
198. P. Groth, *Acta chem. scand.*, **18**, 1497 (1964); **19**, 1497 (1965); **21**, 2631, 2695, 2711 (1967).
199. P. Groth, *Acta chim. scand.*, **18**, 1301 (1964); **21**, 2608 (1967).
200. P. Groth, *Acta chem. scand.*, **23**, 2277 (1969).
201. Luperox 220, Product Bulletin, Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
202. Trigonox DB-40, Noury and Van der Lande, NV (проспект).
203. N. A. Milas, R. J. Klein, *J. Org. Chem.*, **33**, 848 (1968).
204. A. Rieche, M. Schulz, P. Dietrich, *Chem. Ber.*, **94**, 2932 (1961).

Перэфиры — соединения общей формулы RCO—OO—R' . Они являются перекисными аналогами сложных эфиров. Перекисная группа при синтезе перэфиров вводится вместе с группой R' ; попытки получить перэфиры из перкислот и спиртов не увенчались успехом¹. При гидролизе перэфиров образуются соответствующие карбоновые кислоты RCOOH и гидроперекиси R'—OON .

1. Методы получения

Ацилирование гидроперекисей и их солей галогенангидридами. Впервые перэфиры были получены Байером и Виллигером² при исследовании химических превращений этилгидроперекиси. При взаимодействии бариевой соли этилгидроперекиси с терефталилхлоридом авторы выделили диперэфир терефталевой кислоты:



Реакцию проводили в бензоле при пониженной температуре (0—4 °C). Впоследствии этот метод был использован для получения некоторых других перэфиров³⁻¹⁴, в первую очередь из гидроперекисей, неустойчивых по отношению к минеральным кислотам, например из кумилгидроперекиси. Исходя из натриевых солей гидроперекисей, получены перэфиры, содержащие в составе ацильного остатка атом кремния⁵, например *трет*-бутиловый перэфир β -(триметилсилил)-пропионовой кислоты, а также ряд перэфиров непредельных кислот (нашедших применение в качестве сополимеризующихся добавок для введения в полимер перекисных группировок)^{301, 302, 303}. В этом случае реакцию проводили при 40 °C. Вариантом реакции взаимодействия солей гидроперекиси с галоидангидридами кислот является получение перэфиров через реактивы Гриньяра¹²:



Однако устойчивые и достаточно чистые соли получены лишь для небольшого числа гидроперекиси. Значительно чаще для получения

перэфиров используют реакцию галоидангидридов кислот непосредственно с гидроперекисью:



Образующуюся кислоту связывают пиридином, щелочами и другими основаниями. Присутствие больших количеств воды в реакционной смеси способствует гидролизу галоидангидрида, поэтому применяют концентрированные (30—40%) щелочные растворы^{6, 15-21}, однако иногда используют и разбавленные реакционные растворы¹³. Реакцию проводят при 0—20 °C и обычно она завершается²² за 8—10 ч. Для получения *трет*-бутилперакрилатов потребовалось снизить температуру до минус 15 — минус 20 °C и применить в качестве реакционной среды насыщенные водные растворы хлоридов натрия или калия для уменьшения гидролиза исходных хлорангидридов²³.

В качестве нейтрализующего агента предпочтительнее использовать пиридин, если в синтезах применяют легко гидролизующиеся галоидангидриды, а также если образующиеся перэфиры образуют со щелочами устойчивую эмульсию, затрудняющую выделение перэфира²⁴. Ацилирование гидроперекисей галоидангидридами кислот в присутствии пиридина можно проводить как без растворителя²⁵⁻³², так и в органических растворителях — бензоле, диэтиловом и петролейном эфирах^{11, 24, 33, 34} — при температуре ниже 10 °C. По этой методике получены перэфиры, способные легко перегруппировываться, разлагаться, например, из гидроперекисей декалила, пинила, *n*-ментила, кумила^{25, 32, 35-37, 40, 238}, а также полимерные перэфиры^{38, 39}.

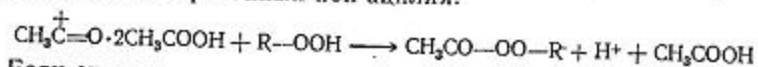
Перэфиры были получены и при реакции хлорангидридов с гидроперекисями и без применения нейтрализующих агентов с удалением образующегося галоидводорода из реакционной смеси в глубоком вакууме⁴¹. Выход перэфиров в этом случае достигает 85%.

Ацилирование гидроперекисей ангидридами карбоновых кислот. В качестве ацилирующего агента могут использоваться и ангидриды кислот:

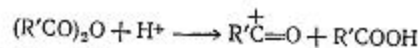


Применение нейтрализующих агентов здесь не обязательно, но иногда добавляют пиридин^{28, 34}. Для достижения удовлетворительной скорости превращения требуется слабое нагревание (40—60 °C). Была изучена кинетика этой реакции на примере ацилирования гидроперекиси *трет*-бутила и гидроперекиси *трет*-амила уксусным ангидридом⁴². Определенная по начальной скорости реакции величина эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$ не меняется с изменением соотношения гидроперекиси и уксусного ангидрида, что указывает на первый порядок реакции образования перэфира по гидроперекиси и по уксусному ангидриду. Добавки в исходную реакционную смесь уксусной кислоты вызывают увеличение константы скорости реакции пропорционально концентрации уксусной

кислоты вплоть до ~50%-ного ее содержания. Зависимость $k_{эфф}$ от концентрации уксусной кислоты в смеси последней с уксусным ангидридом имеет максимум; аналогичный максимум имеет и величина электропроводности ацилирующей смеси по Виннику⁴³. Эта аналогия указывает на то, что агентом, ацилирующим гидроперекиси, является сольватированный ион ацилия:



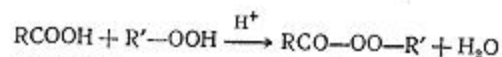
Если это так и реакция идет через образование иона ацилия, то введение в реакционную систему сильной кислоты должно привести к дополнительному образованию ацилий-иона:



И действительно, добавки минеральных кислот ускоряют реакцию образования перэфиров значительно эффективнее, чем добавки карбоновых кислот^{44, 45}. Синтез *трет*-бутилперацетата, например, в присутствии небольших количеств хлорной кислоты можно вести даже при комнатной температуре, и реакция завершается за 2 ч, в то время как в отсутствие HClO_4 требуется 9 ч и выдерживание реакционной смеси при 50 °C. В качестве катализаторов реакции ацилирования гидроперекисей ангидридами можно использовать различные минеральные кислоты и катиониты.

Ангидридами кислот можно с хорошими выходами ацилировать гидроперекиси и в присутствии водных растворов щелочей, если проводить реакцию в углеводородных растворителях (при минус 5—0 °C)⁴⁶.

Каталитическое ацилирование гидроперекисей карбоновыми кислотами. Используя в качестве катализаторов минеральные кислоты, можно ацилировать^{47, 272, 321} гидроперекиси и непосредственно органическими кислотами*:

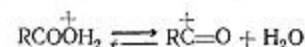


При этом способе исключается необходимость предварительной стадии получения какого-либо ацилирующего производного из органической кислоты. Необходимость применения относительно высоких концентраций минеральных кислот ограничивает возможности этого метода. Выделяющаяся вода тормозит реакцию, поэтому для увеличения глубины превращения добавляют водоотнимающие агенты (безводные Na_2SO_4 , MgSO_4 , B_2O_3). Этим методом были получены *трет*-бутиловые эфиры ряда карбоновых кислот. Кинетика реакции исследована на примере синтезов *трет*-бутилперацетата и *трет*-бутилперкапроната⁴⁷. Зависимость $\lg k_{эфф}$ от функции кислотности при использовании HClO_4 и H_2SO_4 и переменном содержании воды

* Являясь достаточно сильной, муравьиная кислота создает достаточно высокую кислотность среды уже сама по себе, поэтому синтез *трет*-бутилперформата и других перэфиров муравьиной кислоты не требует добавления минеральной кислоты^{48, 236}.

в исходных смесях описывается для каждого перэфира одной прямой линией; тангенсы углов наклона этих прямых близки к единице.

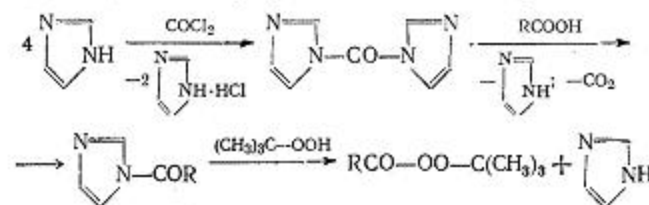
На основании этой линейности зависимости $\lg k_{эфф}$ от H_0 для различных кислот и концентраций воды можно сделать заключение, что лимитирующей стадией синтеза является взаимодействие иона протонированной органической кислоты с молекулой гидроперекиси. Участие в лимитирующей стадии ионов ацилия исключается, поскольку тогда бы изменение концентрации воды приводило не только к изменению H_0 , но и к смещению равновесия



и, следовательно, связь $\lg k_{эфф}$ с H_0 не была бы линейной.

Постоянство содержания концентрации перекисного кислорода ($-\text{OO}-$) в реакционной смеси, а также образование при щелочном и кислотном гидролизе из *трет*-бутилперэфиров органических кислот и гидроперекиси, а не перкислот и спиртов указывают, что при синтезе происходит разрыв связей ацил—О органической кислоты и Н—О гидроперекиси.

Ацилирование гидроперекисей имидазолами. Ацилирование гидроперекисей карбоновыми кислотами можно проводить и с помощью карбонилдимидазола без выделения промежуточно образующихся имидазолпроизводных^{48, 49}:



Выход перэфиров по этому способу составляет 60—80%, однако, ввиду протекания побочных процессов, образующиеся продукты с трудом поддаются очистке.

Аналогично можно ацилировать гидроперекиси с помощью тионилдимидазола, однако, выходы перэфиров здесь ниже⁴⁹. Предпочтительнее проводить выделение промежуточного имидазолида; при этом перэфир получается более чистый и с лучшим выходом⁵⁰. В этом варианте ацилирование гидроперекисей до перэфиров проводят в тетрагидрофуране при —15 °C.

Ацилирование гидроперекисей изоцианатами и кетенами. Ацилирование гидроперекисей алкил- и арилизонианатами⁵¹⁻⁵⁵ осуществляют в инертных безводных растворителях. Эта реакция катализируется третичными аминами (пиридином, триэтиламино) и приводит к получению соответствующих перкарбаматов:

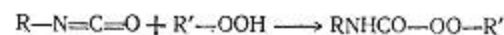


Таблица 4.1. Методы получения и характеристики перэфиров

Перэфиры расположены в таблице в порядке возрастания старшинства ацильного остатка

Характеристики алифатического остатка

Перофир

Исходные реагенты

Выход пер-эфира, %

Характеристики перофиров

т. пла., °C

т. кап., °C

d_4^{20}

n_D^{20}

$\text{HCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Моноперэфиры
Производные алифатических карбоновых кислот
 HCOF , трет-бутилгидроперекись, петролейный эфир

41

—

41—42 (22)

—

1,3973 (n_D^{25})

59

—

43 (22)

—

1,3957

60

—

42 (24)

—

1,3980

93

—

28,3 (10)

—

1,3965 (n_D^{25})

235

—

—

1,3988

235

—

45—49 (11—13)

—

1,4131

235

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

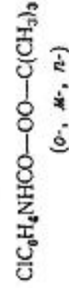
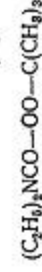
—

—

—

—

—



N,N -Диметилкарбамилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	54	—	—	43—45 (0,1—0,2)	—	—	54
N,N -Диметилкарбамилхлорид, кумилгидроперекись, КОН	40	60	—	—	—	—	54
N,N -Диэтилкарбамилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	43	—	—	—	—	—	54
N -Фенилизоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	83	—	—	—	—	52
Соответствующий N -(хлорфенил)-изоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	71—79	—	—	—	—	52
N -(2,5-Дихлор)-фенилизоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	46—57	—	—	—	—	52
N -(n -Бромфенил)-изоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	82—84	—	—	—	—	52
N -(m -Нитрофенил)-изоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	80	—	—	—	—	52
N -(p -Нитрофенил)-карбамилхлорид, трет-бутилгидроперекись, триэтиламин	59	—	—	—	—	—	54
N -(n -Нитрофенил)-изоцианат, трет-бутилгидроперекись, пиридин	—	93—94	—	—	—	—	52

Продолжение табл. 4.1.

Характеристики перэфиров

Перифир

$$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO-OO-C(CH}_3)_3$$

$$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO-OO-C(CH}_3)_3$$

$$\text{CH}_3\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$$

Исходные реагенты

N-(*n*-Метилфенил)-изоцианат, *трет*-бутилгидроперекись, пиридин

N-Метил-N-(*n*-нитрофенил)-карбамонхлорид, *трет*-бутилгидроперекись, петрол. эфир, КОН

Ацетилхлорид, *трет*-бутилгидроперекись, пиридин

Ацетилхлорид, *трет*-бутилгидроперекись, КОН

Уксусный ангидрид, *трет*-бутилгидроперекись

Уксусный ангидрид, *трет*-бутилгидроперекись

Кетен, *трет*-бутилгидроперекись

Ацетилхлорид, *трет*-бутилгидроперекись

Уксусный ангидрид, гидроперекись *трет*-бутила, ацетат натрия, бензол

Уксусная кислота, *трет*-бутилгидроперекись, HClO₄

—

68

~50

20—23

87

96

70

68,8

~100

72

54—57

66

—

—

—

—

—

—

—

—

—

22 (1)

49—51
(15—16)

—

42—44
(11)

—

—

—

—

0,9415

0,9436

0,9766

—

0,9420

—

—

1,4050

1,404

1,4103

—

1,404

52

54

62

63

63

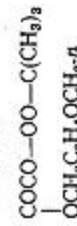
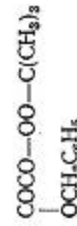
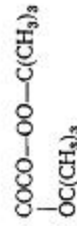
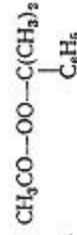
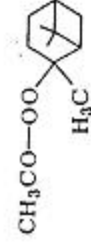
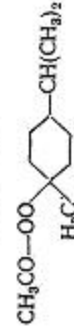
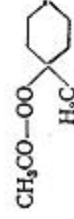
44, 45

57

63

266


272

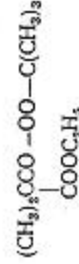
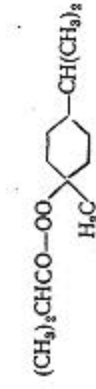


Уксусный ангидрид, <i>трет</i> -амилгидроперекись	81	—	44 (12)	0,9386	1,4115	64
Уксусный ангидрид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, HClO ₄	~100	—	—	0,9366	1,4140	272
Ацетилхлорид, 1-метилциклогексилгидроперекись, пиридин	80	—	—	1,0144	1,4530	68
Ацетилхлорид, <i>n</i> -ментилгидроперекись, пиридин	40	—	50—51 (0,02)	0,962 (d_4^{25})	1,4564 (n_D^{25})	11
Ацетилхлорид, пинилгидроперекись, пиридин	—	—	—	1,0398	1,4760	32
Ацетилхлорид, кумилгидроперекись, пиридин	—	—	—	1,0677	1,50433	31
Этоксоксалилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	59	—	—	—	1,4172	67
<i>трет</i> -Бутилпероксоксалилхлорид, <i>трет</i> -бутанол, пиридин	69	—	—	—	—	70
<i>трет</i> -Бутилпероксоксалилхлорид, бензиловый спирт, пиридин, (C ₂ H ₅) ₂ O	62	33—34, 2	—	—	—	67
<i>трет</i> -Бутилпероксоксалилхлорид, анисовый спирт, пиридин, (C ₂ H ₅) ₂ O	72	—	—	—	—	67

Перифер	Исходные реагенты	Выход перифер, %	Характеристики перифер				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{COCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	<i>трет</i> -Бутилпероксисалицилат, <i>п</i> -нитробензиловый спирт, пиридин	38	65,5—64	—	—	—	67
$\text{CF}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Трифторуксусный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	16	—	21 (20)	—	—	62
$\text{ClCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлоруксусный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, KOH	69	—	—	1,1081	1,4366	19
$\text{CH}_2\text{ClCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлоруксусный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	—	—	—	1,124	1,4760	32
$\text{CCl}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Трихлоруксусный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	—	61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Пропионовая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	75	—	—	0,927	1,4100	272
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлористый пропионид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, KOH, NaCl	69,5	—	—	0,9270	1,4221	306
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Пропионилхлорид, натриевая соль кумилгидроперекиси	60	—	—	1,0615	1,5052	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Пропионилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -хлоркумилгидроперекиси	72	—	—	1,1447	1,5158	7

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}-n$	Пропионилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -бромкумилгидроперекиси	65	—	60 (разл.)	—	1,5360	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}-n$	Пропионилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -иодкумилгидроперекиси	—	—	—	—	1,5575	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2-n$	Пропионилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -нитрокумилгидроперекиси	—	—	—	1,1824	1,5272	7
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	β -Триметилсилилпропионилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси	60	—	59—60 (0,5)	—	1,4312	8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Масляный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	~100	—	—	0,921	1,4150	272
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, KOH, NaCl	78	—	—	0,9258	1,4156	306
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутирилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	0,9245	1,4153	263
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Масляная кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	61	—	—	0,921	1,4150	272
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Бутирилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -амилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	0,9268	1,4232	263
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Бутирилхлорид, натриевая соль 2-метил-2-гидропероксибути-на-3, CCl_4	—	—	—	0,9645	1,4351	263
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Бутирилхлорид, натриевая соль, кумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,0342	1,4982	263

Перифер	Исходные реагенты	Выход перифер., %	Характеристики перифер				Литература
			$\eta_{\text{в.т.}}$, п.л., °C	t , кал., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$	Бутирилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -хлоркумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,1219	1,5098	263
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n$	Бутирилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -бромкумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,2869	1,5218	263
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	Бутирилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -нитрокумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,1785	1,5285	263
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Янтарный ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	60	58	—	—	—	295
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	Сукцинилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -ментилгидроперекиси	—	—	—	0,979 (d_4^{25})	1,4711 (n_D^{25})	11
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Изобутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, KOH , NaCl	71	—	—	0,9132	1,4090	306
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_6	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_2]_2$, пиридин	50	—	30—31 (10)	—	—	302
	Изобутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	45,7	—	—	—	53, 66
	Изобутирилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	72	—	38 (1)	0,9172	1,4191	64



Изобутирилхлорид, <i>n</i> -ментилгидроперекись, пиридин	40	—	—	—	0,9247 (d_4^{20})	1,4391 (n_D^{20})	11
Валериановая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	65	—	—	—	0,9093	1,4191	272
Валерилхлорид, пинилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	0,991	1,4714	32
Валерилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	85	—	45 (1)	—	0,9185	1,4255	64
Глутаровый ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	82	—	—	—	1,0808 (d_4^{25})	1,4398 (n_D^{25})	295
Изовалериановая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	56	—	—	—	0,9061	1,4170	272
Триметилацетилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	—	—	61
α -Карбоксиксизобутирилхлорид, калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, петролейный эфир	24	—	—	—	—	—	236
Капроновый ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	~100	—	—	—	0,9034	1,4250	272
Капронилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	95	6,5	—	—	0,8832 (d_4^{20})	1,4393 (n_D^{20})	24
Капроновая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	83	—	—	—	0,9034	1,4250	272

Перифер	Исходные реагенты	Выход пер-эфира, %	Характеристики перэфиров			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	Капроилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	86	—	55 (1)	0,9111	1,4285
$\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)_4$ $\text{CH}_2\text{OSOCCH}_3$	Пента-О-ацетил- <i>D</i> -глюкозилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин (или 2,4,6-коллидин, или триэтиламин), бензол	80	70—72	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Энантовая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	58	—	—	0,8987	1,4255
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	Энантилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	89	—	64 (1)	0,9088	1,4320
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Хлорангидрид 2-метилпентан-2-карбоновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, NaOH	71	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Каприловая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	60	—	—	0,9264	1,4334
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	Каприлхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	86	—	70 (0,5)	0,9051	1,4315
$\text{iso-C}_7\text{H}_{13}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	Изокаприлхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	80	—	68 (0,5)	0,9117	1,4360

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	2-Этилкапроилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	86	—	68 (0,5)	0,9075	1,450
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Пеларгоновая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	65	—	—	0,9027	1,4290
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Пеларгонилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	99	—	52—55 (10)	0,8868 (d_4^{20})	1,4271 (n_D^{20})
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Хлорангидрид 2-метилоктан-2-карбоновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, NaOH	58,9	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Каприлхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	1,4294 (n_D^{20})
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	Каприлхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	78	—	—	0,9016	1,4380
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Лаурилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	99	8—8,6	—	0,8784 (d_4^{20})	1,4333 (n_D^{20})
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	Лаурилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	78	—	—	0,8903	1,4398
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Лаурилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	84	4	—	0,8957	1,4450
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ H_3C	Лаурилхлорид, <i>n</i> -ментилгидроперекись, пиридин	52	—	—	0,8936 (d_4^{20})	1,4498 (n_D^{20})
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Хлорангидрид тридекановой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	10,0—10,4	—	—	—

Перэфир	Исходные реагенты	Выход пер-эфира, %	Характеристики перэфиров				Лите-ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Миристилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, пиридин	—	—	—	—	1,4367 (n_D^{20})	77
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Пальмитилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, пиридин	99	20,5—21,0	—	0,8751 (d_4^{20})	1,4368 (n_D^{20})	24
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Стеарилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, пиридин	98	30,3—30,6	—	—	1,4365 (n_D^{20})	24
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Стеарилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, пиридин	—	—	—	—	1,4363 (n_D^{20})	77
$\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Акрилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, KOH , KCl	96	38,7—39,3	—	—	1,4386 (n_D^{20})	24
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Кроноилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, KOH	64 52	15 14—16,5	86 (0,3)	—	—	19 15
	Кроноилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, NaOH	80	—	—	0,960	1,4227	23
	Кроноилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, KOH , NaCl	74,9	—	—	—	—	271
	Кроноилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, KOH	70	—	—	0,9492	1,433	306
	Кроноилхлорид, <i>трет</i> -бутил-гидроперекись, KOH	42,5	—	36 (2)	0,954	1,4414	15

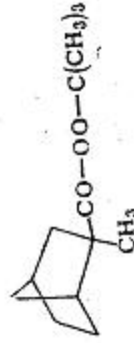
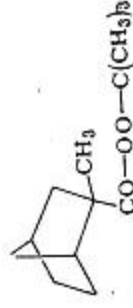
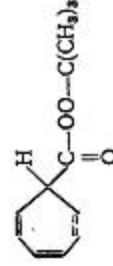
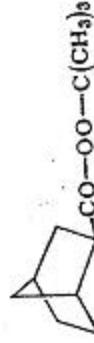
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	Кроноилхлорид, натриевая соль, <i>трет</i> -амилгидроперекись, CCl_4	—	—	76 (2)	0,9558	1,4442	250
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}\equiv\text{CH}$	Кроноилхлорид, натриевая соль 2-метил-2-гидропероксибути-на-3, CCl_4	—	—	67 (2)	0,9968	1,4580	250
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ C_6H_5	Кроноилхлорид, натриевая соль кумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,0536	1,5188	250
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-n$	Кроноилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -хлоркумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,1594	1,5309	250
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}-n$	Кроноилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -бромкумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,3608	1,5478	250
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2-n$	Кроноилхлорид, натриевая соль <i>n</i> -нитрокумилгидроперекиси, CCl_4	—	—	—	1,1927	1,5338	250
$\text{HOOCCH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Малеиновый ангидрид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, H_2SO_4	89	—	—	—	—	47
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Метакрилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	85	—	—	0,9552	1,4263	23
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид пентен-3-овой-1 кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	44	—	56,5 (0,8)	—	—	244
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид ундециновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, KOH	81	—	76 (0,07)	0,901	1,4457	15

Продолжение табл. 4.1.

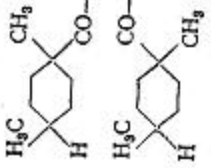
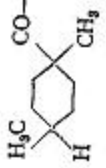

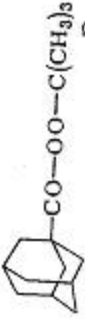
Продолжение табл. 4.

Перифир	Исходные реагенты	Выход пер-эфира, %	Характеристики перэфиров	n_D^{20}	Лите-ратура		
			т. пл., °C	т. кип., °C			
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}\equiv\text{CH}$	Хлорангидрид undecenовой кислоты, натриевая соль 2-метил-2-гидропероксибутина-3, CCl_4	70—75	—	—	0,921	1,4532	308, 311
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$	Хлорангидрид undecenовой кислоты, натриевая соль кумилгидроперекиси, CCl_4	70—75	—	—	0,974	1,4955	308, 311
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}-n$	Хлорангидрид undecenовой кислоты, натриевая соль п-хлоркумилгидроперекиси, CCl_4	70—75	—	—	1,033	1,5020	308, 311
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n$	Хлорангидрид undecenовой кислоты, натриевая соль п-бромкумилгидроперекиси, CCl_4	70—75	—	—	1,169	1,5160	308, 311
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	Хлорангидрид undecenовой кислоты, натриевая соль п-нитрокумилгидроперекиси, CCl_4	70—75	—	—	1,070	1,5115	308, 311
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Хлорангидрид пентин-3-овой-1 кислоты, трет-бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	39	—	67—68 (1)	—	—	244
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCCHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	Хлорангидрид 2-метилпентин-3-овой-1 кислоты, трет-бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	40	—	56—57 (0.7)	—	—	244

Периферы алицимических карбоновых кислот



Хлорангидрид циклогексанкарбонной кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	—	—	1,4452 ($n_D^{25.5}$)	75
Норборнил-2-эндо-карбонилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	30—32	—	—	75
Норборнил-2-экзо-карбонилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	90	—	—	—	75
Циклогептатриен-2,4,6-илкарбонилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	95	—5—-8 (разл.)	—	—	95
2-Метилнорборнил-2-эндо-карбонилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	88	—	—	1,4650	265
2-Метилнорборнил-2-экзо-карбонилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	82—87	—	—	1,4674	265

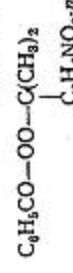
Перифер	Исходные реагенты	Выход пер-афара, %	Характеристики перафара				Лите-ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	цис-1,4-Диметилциклогексилкарбонилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	81	—	—	—	1,4470	265
	транс-1,4-Диметилциклогексилкарбонилхлорид, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	84	—	—	—	1,4496	265
	Норкарadiенкарбонная кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонимидазол	80	73—74	—	—	—	49
	Хлорангидрид адамантанкарбонной кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, гексан	89	26—26,5	—	—	—	246

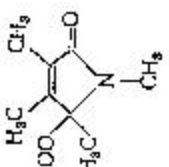

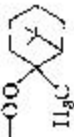
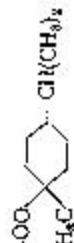
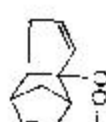
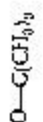
Периферы арилсодержащих карбоновых кислот

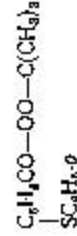
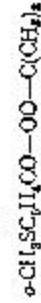
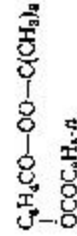
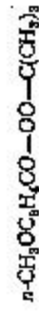


Бензоилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись (в вакууме)	—	—	—	—	—	—	41
Бензоилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	99	—	75—77 (2)	—	1,043 1,035	1,5007 1,4992	15 17, 72


Бензоилхлорид, <i>трет</i> -бутилмагнийхлорид, O_2	54	—	64—65 (0,04)	—	1,048	1,4983 (n_D^{25})	12
Бензойная кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, тинолидиназол	62	—	—	—	—	1,4988	49
Бензоилимидазол, <i>трет</i> -бутилгидроперекись	83	—	70,5—72 (0,2)	—	—	—	50
Ди-(<i>трет</i> -бутилпероксид)-бензилден, пиридин	87	—	64—66 (0,7)	—	1,0200	1,4936 (n_D^{25})	302
Бензоилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, КОН	66	—	65 (0,013)	—	1,037	1,5010	16
Бензоилхлорид, кумилгидроперекись, пиридин	—	46	—	—	—	—	36
Бензоилхлорид, натриевая соль, кумилгидроперекись	—	45	—	—	—	—	3
Бензоилимидазол, кумилгидроперекись	69	47—48	—	—	—	—	50
Бензоилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -хлоркумилгидроперекиси	—	—	—	—	—	—	80
Бензоилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -бромкумилгидроперекиси	—	64—65	—	—	—	—	80
Бензоилхлорид, <i>п</i> -нитрокумилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	—	—	80

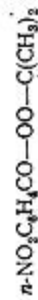


Перэфир	Исходные реагенты	Выход пер-эфир, %	Характеристики перэфиров			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	температура
 $C_8H_{16}O_4$	Бензоилхлорид, 1,3,4,5-тетраэтил-2,6-пиридин-дион	90—100	113—115	—	—	78
 $C_7H_6O_2$	Бензоилхлорид, декалгидроперекись, пиридин	62	63,5—66,5	—	—	27
 $C_7H_6O_2$	Бензоилхлорид, линилгидроперекись, пиридин	71	67—68 66,4—67,8	—	—	40, 82 25
 $C_9H_{10}O_4$	Бензоилхлорид, п-метилгидроперекись, пиридин	32	—	—	1,0176 (d_4^{20})	11
 $C_8H_8O_4$	Трициклическая гидроперекись, бензоилхлорид, пиридин	63	63—64	—	—	28
 $n-C_6H_5O_2C_6H_4CO-OO-C_6H_5$	n-Метоксибензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	85	—	—	1,0685	19



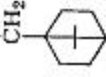
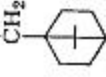


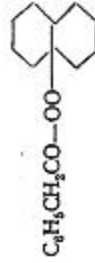
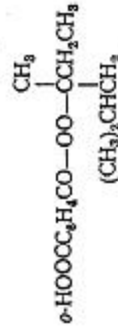
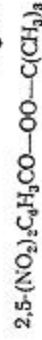
n-Метоксибензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	85	18,5—19	—	1,103	1,5157	72
Анисонхлорид, натриевая соль декалгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	88	—	—	—	1,5239	315
Анисонхлорид, декалгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	—	82
n-Бензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	—	72—73	—	—	—	21
o-(Метилтио)-бензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	36	55,2—55,7	—	—	—	73
n-(Метилтио)-бензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	29	Масло	—	—	—	73
o-(Фенилтио)-бензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	34	58—59	—	—	—	73
o-Хлорбензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	85	—	—	1,2388	1,5160	19
n-Хлорбензоилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	77 83 87	49 43 47—48	— — —	— — —	— — —	72 19 21

Перифер	Исходные реагенты	Выход перифер., %	Характеристики перифер				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$	$n\text{-Хлорбензойная}$ $\text{трет-бутилгидроперекись,}$ тионилдимитразол	57—58	47—48	—	—	—	49
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$ C_6H_5	$n\text{-Хлорбензонлимидазол,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись}$	85,5	—	75—76 (1·10 ⁻⁴)	—	—	50
$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$ C_6H_5	$o\text{-Хлорбензонлимидазол,}$ $\text{кумил-гидроперекись}$	74,5	58—58,5	—	—	—	50
$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$	$o\text{-Бромбензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, КОН}$	88	—	—	1,3227	1,5268	19
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$	$n\text{-Бромбензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, КОН}$	61,5	43	—	—	—	19
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$	$n\text{-Бромбензойная}$ $\text{трет-бутилгидроперекись,}$ $\text{карбонилдимитразол}$	67	—	—	—	1,5293	49
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$ C_6H_5	$n\text{-Бромбензонлихлорид,}$ $\text{кумил-гидроперекись, пиридин}$	—	80—81	—	—	—	36
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$ 	$n\text{-Бромбензонлихлорид,}$ $\text{деказил-гидроперекись, пиридин}$	34	87—88	—	—	—	81
$o\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-C(CH}_3)_3$	$o\text{-Иодбензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, пиридин}$	33	—	45,5—46	—	—	73



$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, КОН}$	90	56	—	—	—	—	19
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, пиридин}$	83	77—79	—	—	—	—	35, 72, 260
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, КОН}$	70,8	77—78	—	—	—	—	21
$n\text{-Нитробензонлимидазол,}$ $\text{трет-бутилгидроперекись}$	81	80—81	—	—	—	—	50
$n\text{-Нитробензойная}$ $\text{трет-бутилгидроперекись, тино-}$ надимитразол	50—60	78—79	—	—	—	—	49
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $\text{трет-амилгидроперекись, пи-}$ ридин	—	48,5—50	—	—	—	—	29, 260
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $2,3\text{-диметил-2-гидропероксибутан, пи-}$ ридин	—	56,5—57,5	—	—	—	—	260
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $2,3\text{-триметил-2-гидропероксибутан, пи-}$ ридин	—	88 (разл.)	—	—	—	—	260
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $\text{кумил-гидроперекись, пиридин}$	—	—	—	—	—	—	36
$n\text{-Нитробензонлимидазол,}$ $\text{кумил-гидроперекись}$	73	63—65 (разл.)	—	—	—	—	50
$n\text{-Нитробензонлихлорид,}$ $1\text{-фенил-2-метил-2-гидропероксипро-}$ пан, пиридин	—	68—69	—	—	—	—	260

Перифир	Исходные реагенты	Выход перифира, %	Характеристики перифиров			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$n\text{-Нитробензонилхлорид, 1-(4-метоксифенил)-2-метил-2-гидропероксипропан, пиридин}$	—	83,5—85,5	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$n\text{-Нитробензонилхлорид, 1-(4-метоксифенил)-2-метил-2-гидропероксипропан, пиридин}$	—	68—69	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	$n\text{-Нитробензонилхлорид, декалид-гидроперекись, пиридин}$	61	112—113	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	$n\text{-Нитробензонилхлорид, 4-фенил-2-метил-2-гидропероксибутан, пиридин}$	—	88—90	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	$n\text{-Нитробензонилхлорид, 1-фенил-1-гидропероксициклогексан}$	88	207—208	—	—	—
$\tilde{p}\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	$n\text{-Нитробензонилхлорид, 2-камфил-2-метил-2-гидропероксипропан, пиридин}$	—	115 (разл.)	—	—	—
$2,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	2,5-Динитробензонилхлорид, трет-бутилгидроперекись	—	92	—	—	—



$\text{трет-бутилгидроперекись}$	77	—	83—84 (1·10 ⁻⁴)	—	—	—	50
$n\text{-Метилбензонилхлорид, кумилгидроперекись, пиридин}$	—	57—57,5	—	—	—	—	36
$n\text{-Метилбензонилдиазол, кумилгидроперекись}$	75	57—58	—	—	—	—	56
Фталевый ангидрид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	42,5	104—104,5 (разл.)	—	—	—	—	29
Фталевый ангидрид, трет-бутилгидроперекись, H ₂ SO ₄	61	—	—	—	—	—	272
Фталевый ангидрид, трет-амилгидроперекись, пиридин	51	87—89 (разл.)	—	—	—	—	29
Фталевый ангидрид, 3,5-диметил-3-гидропероксибензол, пиридин	40	87—90	—	—	—	—	29
Фенилацетилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	60	—	—	—	—	—	61
Фенилацетилхлорид, натриевая соль декалидгидроперекиси, (C ₂ H ₅) ₂ O	94	40,5—41,5	—	—	—	—	315
$n\text{-Метоксибензилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин}$	80	38,6—38,9	—	—	—	—	74

Перифир	Исходные реагенты	Выход перифира, %	Характеристики перифиров				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$n\text{-CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-(Метилтио)-фенилацетила-}$ $\text{рид, трет-бутилгидропере-}$ $\text{кись, пиридин, петролейный}$ эфир	15	44—46	—	—	—	313
$(m\text{ или } n)\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$m\text{- или } n\text{-Хлорфенилацетила-}$ $\text{рид, трет-бутилгидропере-}$ кись, пиридин	54—58	—	—	—	—	74
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Хлорфенилацетила-}$ рид, нат- $\text{риевая соль декалигидропе-}$ $\text{рексия, (C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	92	51—52	—	—	—	315
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Нитрофенилацетила-}$ $\text{рид, трет-бутилгидропере-}$ кись, пиридин	30	53,2— 53,4	—	—	—	74
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Нитрофенилацетила-}$ рид, нат- $\text{риевая соль декалигидропе-}$ $\text{рексия, (C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	80	90,5— 91,5	—	—	—	315
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Толуилацетила-}$ рид, трет-бу- тилгидропере- кись, пиридин	70	—	—	—	—	74
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Толуилацетила-}$ рид, натрис- $\text{вая соль декалигидропере-}$ $\text{рексия, (C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	86	—	—	—	—	315
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-Толуилацетила-}$ рид, декали- гидропере- кись, пиридин	52	82—83	—	—	—	82

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид дигидрокори- чной кислоты, трет-бутилгидро- пере-кись, КОН	73	—	—	1,005	1,4907	19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	Хлорангидрид дигидрокори- чной кислоты, трет-бутилгидро- пере-кись, пиридин	63	—	—	—	—	76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2-Бензолсульфо-2-метилкапри- ла-хлорид, трет-бутилгидро- пере-кись, пиридин	90	—	—	—	—	83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид кори- чной кислоты, трет-бутилгидро- пере-кись, пиридин	30	—	—	—	—	62
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид кори- чной кислоты, трет-бутилгидро- пере-кись, КОН	83	—	—	1,0355	1,5361	19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид тран-2-хлор- коричной кислоты, трет-бутил- гидропере-кись, бензол, петро- лейный эфир	38	—	—	—	—	243
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	цис-α-Хлоркоричная кислота, трет-бутилгидропере-кись, кар- бонилдиметилазол, тетрагидро- фуран, петролейный эфир	46	34—37	—	—	—	243
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Хлорангидрид 4-фенилбутен-3- овой-1 кислоты, трет-бутил- гидропере-кись, пиридин	~10	35,5—36	—	—	—	62

Перэфир	Исходные реагенты	Выход пер-эфир, %	Характеристики перэфиров			
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_4H_9C \equiv CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$	Хлорангидрид 4-фенилбутин-3-овой-1 кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	23	45—46,5	—	—	—
$C_4H_9CHNCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ CH ₃	β -Фенилмасляная кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонилдимидазол	64	—	—	—	1,4873
$C_4H_9CHCOO-OO-C(CH_3)_3$ CH ₂ =CH	Хлорангидрид 2-фенилбутен-3-овой-1 кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	~17	—	—	—	1,5066 (n_D^{25})
$C_4H_9CH=CCO-OO-C(CH_3)_3$ CH ₃	Хлорангидрид α -метилкоричной кислоты, натриевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси	—	40—41	—	—	—
$(CH_3)_2CCO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅	α -Метил- α -фенилпропионилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	—	—	—	—
$o-(CH_3)_2CC_4H_9CO-OO-C(CH_3)_3$	<i>o</i> -(<i>трет</i> -Бутил)-бензоилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	20	—	—	—	—
$C_4H_9C \equiv CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ CH ₃	Хлорангидрид 3-метил-4-фенилбутин-3-овой-1 кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	45	—	—	—	—
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅	3-Метил-3-фенилбутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	88	—	—	—	1,4932

$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ OCH ₂ - <i>n</i>	3-Метил-3-(<i>n</i> -метоксифенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	88	—	—	—	1,5003
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ F- <i>n</i>	3-Метил-3-(<i>n</i> -фторфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	90	—	—	—	1,4816
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ Cl- <i>m</i>	3-Метил-3-(<i>m</i> -хлорфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	88	—	—	—	1,5055
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ Cl- <i>n</i>	3-Метил-3-(<i>n</i> -хлорфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	86	53—54	—	—	—
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ Br- <i>o</i>	3-Метил-3-(<i>o</i> -бромфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	82	31	—	—	—
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ Br- <i>m</i>	3-Метил-3-(<i>m</i> -бромфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	85	—	—	—	1,5188
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ Br- <i>n</i>	3-Метил-3-(<i>n</i> -бромфенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	76	67—68	—	—	—
$(CH_3)_2CCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ C ₆ H ₅ NO ₂ - <i>n</i>	3-Метил-3-(<i>n</i> -нитрофенил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	87	91—93	—	—	—
$C_6H_5CH_2C(CH_3)_2$ CO-OO-C(CH ₃) ₃	2,2-Диметил-3-фенилпропионилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонилдимидазол	69	—	—	—	1,4878
$C_6H_5CHNCO-OO-C(CH_3)_3$ H ₃ CH CH ₃	2-Метил-3-фенилмасляная кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, тионилдимидазол	55	—	—	—	1,4932

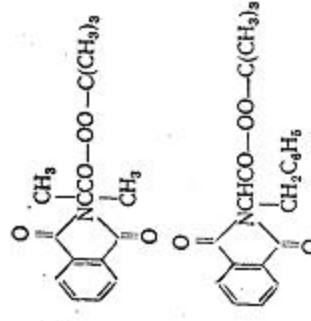
Перифир	Исходные реагенты	Выход перифира, %	Характеристики перифиров				Литература
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$C_6H_5C=CCO-OO-C(CH_3)_3$ H_3C-CH_3	Хлорангидрид <i>цис</i> - α,β -диметилкоричной кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	43	39—40	—	—	—	79
$C_6H_5C=CCO-OO-C(CH_3)_3$ CH_3-CH_3	Хлорангидрид <i>транс</i> - α,β -диметилкоричной кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	64,5	—	—	—	—	79
$(CH_3)_2CCN_2CO-OO-C(CH_3)_3$ $C_6H_5CH_3-n$	3-Метил-3-(<i>n</i> -толил)-бутирилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	84	32—34	—	—	—	76
$\alpha-CH_3OC_6H_4CHNCH_2CO-OO-C(CH_3)_3$ $CH(CH_3)_2$	4-Метил-3-(<i>o</i> -метоксифенил)-валерилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонилдимидазол	68	—	—	—	1,5003	49
$\alpha-C_6H_5C_6H_4CO-OO-C(CH_3)_3$	<i>o</i> -Дифенилкарбонилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, петролейный эфир	83,4	—	—	—	—	314
$(C_6H_5)_2CHCO-OO-C(CH_3)_3$	Дифенилацетилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	41,5	58,2—60	—	—	—	58
$(C_6H_5)_2CCO-OO-C(CH_3)_3$ CH_3	α,α -Дифенилпропионилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	71—72	—	—	—	62
$CH=CCO-OO-C(CH_3)_3$ $C_6H_5-C_6H_5$	Хлорангидрид <i>цис</i> - α -фенилкоричной кислоты, натрия соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	—	80—81	—	—	—	10

$C_6H_5-CH=CCO-OO-C(CH_3)_3$ C_6H_5	Хлорангидрид <i>транс</i> - α -фенилкоричной кислоты, натрия соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, $(C_2H_5)_2O$	—	108—110	—	—	—	10
$(C_6H_5)_2CCO-OO-C(CH_3)_3$ C_6H_5	Трифенилацетилхлорид, натрия соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси	55	61—64	—	—	—	84
$(C_6H_5)_2CCN_2CO-OO-C(CH_3)_3$	Трифенилацетилхлорид, натрия соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, CH_2Cl_2	56	61—64	—	—	—	261
$(C_6H_5)_2CCN_2CO-OO-C(CH_3)_3$ $C_6H_5OCN_2-n$	β,β -Трифенилпропионовая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонилдимидазол	80	92—94	—	—	—	49
$(C_6H_5)_2CCN_2CO-OO-C(CH_3)_3$ $C_6H_5OCN_2-n$	β,β -Дифенил- β -(<i>n</i> -метоксифенил)-пропионилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин, бензол	—	84—84,8	—	—	—	268
$(C_6H_5)_2CCN_2CO-OO-C(CH_3)_3$ $C_6H_5OCN_2-n$	β -(Антрацен-9)-пропионовая кислота, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, карбонилдимидазол	68	61	—	—	—	49

Перифиры гетероциклических карбоновых кислот

Хлорангидрид пирролиновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	83	—	—	—	1,1215	1,4783	69
Хлорангидрид пирролиновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	61	—	—	40—49 (2)	1,092	1,4747	15

Перифир	Исходные реагенты	Выход пер-эфир, %	Характеристики перэфиров				Лите-ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Хлорангидрид пирослизево-й кислоты, кумилгидроперекись, пиридин	88	—	—	1,1017	1,4787	69
	Хлорангидрид α -метилпирослизе-вой кислоты, трет-бутилгидроперекись, пиридин	80	—	—	1,1162	1,4881	69
	Хлорангидрид α -этилпирослизе-вой кислоты, трет-бутилгидроперекись, пиридин	75	—	—	1,0971	1,4886	69
	N-Суццинил-лицилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин, CH_2Cl_2	63	92—93 (разл.)	—	—	—	255
	N-Пиперидилкарбонилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	81	—	—	—	—	54
	N-Фталил-лицилхлорид, трет-бутилгидроперекись, 2,6-лутидин, CH_2Cl_2	86	95—97	—	—	—	255
	N-Фталилаланилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин, CH_2Cl_2	65	110—112 (разл.)	—	—	—	255



α -(N-Фталилмидо)-изобутирилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин, CH_2Cl_2	25	40—50 (разл.)	—	—	—	—	255
N-Фталил- β -фенилаланилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин, CH_2Cl_2	66	112—114 (разл.)	—	—	—	—	255

Диперэфиры

Производные алифатических карбоновых кислот

Диперэфиры одноосновных кислот

$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2- \\ \\ \text{OCH}-\text{OO} \end{array} \right]_2$	61,3	—	—	—	1,0596	1,4468	235
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{OO} \end{array} \right]_2$	91	—	—	—	—	1,4528	34
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{OO} \end{array} \right]_2$	—	—	—	—	—	1,4417 (n_D^{25})	270
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO} \end{array} \right]_2$	76	—	—	—	1,0044	1,4471	34
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO} \end{array} \right]_2$	82	—	—	—	0,9774	1,4425	34

Полимер	Исходные реагенты	Выход продукта, %	Характеристики полимеров				Литература
			т. пла., °C	т. крст., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \\ \\ (\text{CH}_2)_6\text{CHCH}_2\text{CO}-\text{OO}- \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \end{array} \right]_x$	3 Метилбуткрилхлорид, 2,5-диметил-2,5-диэтилопропеноксибензол, пиридин	86	—	—	0,9803	1,4440	34
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OO}- \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \end{array} \right]_x$	Этилхлорид, 2,5-диметил-2,5-диэтилопропеноксибензол, пиридин	80	—	—	0,9633	1,4500	34
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \\ \\ (\text{CH}_2)_6\text{CHCH}_2\text{CO}-\text{OO}- \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2- \end{array} \right]_x$	Каприлхлорид, 2,5-диметил-2,5-диэтилопропеноксибензол, пиридин	72	—	—	0,9623	1,4591	34
Диптерфурал двуокисловых кислот							
$[-\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Оксалилхлорид, трет-бутилгидроперекись, пиридин	62	50,5—51,5	—	—	—	86
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Диметиладолд швейцарской кислоты, трет-бутилгидроперекись	68	—	43—43,5 (1-10°)	—	—	50
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Сукцинилхлорид, трет-бутилгидроперекись	71	53—54	—	—	—	41
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Сукцинилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	32	53—54	—	—	—	15
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Сукцинилхлорид, натриевая соль п-метилгидроперекиси	—	102—103	—	—	—	11
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Сукцинилхлорид, натриевая соль п-хлоркумилгидроперекиси	—	53—55	—	—	—	9

$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Сукцинилхлорид, натриевая соль, п-нитрокумилгидроперекиси	45	75—76	—	—	—	9
$\text{CH}_2(\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_x$ $\text{Cl}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Метилсукцинилхлорид, трет-бутилгидроперекись, NaOH	70	—	—	—	—	6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_x$	Диметиладолд, трет-бутилгидроперекись, пиридин, пентан	89	—	—	—	—	236
$\text{COCHCl}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{ OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	α-Хлорглутарилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	1,0813 (d_4^{25})	1,4391 (n_D^{25})	264
$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Алифилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	85	42—43	—	—	—	41
$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Алифилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	50	43—46	—	—	—	15
$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Алифилхлорид, натриевая соль п-нитрокумилгидроперекиси	45	98—100	—	—	—	9
$\text{COCHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{ OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	α-Бромдиглутарилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	1,1905 (d_4^{25})	1,4541 (n_D^{25})	264
$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_x$	Диметилсукцинилхлорид, натриевая соль п-хлоркумилгидроперекиси	40	78—79	—	—	—	9
$\text{COCHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ $\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{ OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	α-Бромдиглутарилхлорид, трет-бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	1,2162 (d_4^{25})	1,4623 (n_D^{25})	264

Перифер	Исходные реагенты	Выход пер-эфира, %	Характеристики перэфиров				Лите-ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
$[-CH_2(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Хлорангидрид пробоковой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	0,9956 (d_4^{25})	1,4413 (n_D^{25})	264
$[-CH_2(CH_2)_2NHCO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Гексаметилендиизоцианат, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	6	64—65	—	—	—	54
$[-CH_2(CH_2)_2NHCO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Гексаметилендиизоцианат, <i>трет</i> -амилгидроперекись, пиридин	—	60	—	—	—	51
$CO(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3$	Азелалхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись (в вакууме)	94,5	—	—	—	1,4451 (n_D^{23})	41
$[-CH_2(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Азелалхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	0,9914 (d_4^{25})	1,4432 (n_D^{23})	264
$CO(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3$	Себацалхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	0,9895 (d_4^{25})	1,4432 (n_D^{25})	264
$[-CH_2(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Дихлорангидрид нонан-1,9-дикарбоновой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	0,9772 (d_4^{25})	1,4421 (n_D^{25})	264
$[-CH_2(CH_2)_2CO-OO-C(CH_3)_3]_2$	Дихлорангидрид тетра-О-ацетилспиртовой кислоты, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, пиридин	91	126 (разл.)	—	—	—	241

$CH_3CO-OO-C(CH_3)_3$	Фумарилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, NaOH	82	32—33	—	—	—	6
$CH_3CO-OO-C(CH_3)_3$	Фумарилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -нитрокумилгидроперекиси	48	122—123 (разл.)	—	—	—	9
$CH_3CO-OO-C(CH_3)_3$	Мезаконилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, NaOH	79	—	—	—	—	6
$CH_3CO-OO-C(CH_3)_3$	Мезаконилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -нитрокумилгидроперекиси	50	105—106	—	—	—	9
$CH_2=CCO-OO-C(CH_3)_3$	Итаконилхлорид, натриевая соль кумилгидроперекиси	30	—	—	—	—	6
$CH_2=CCO-OO-C(CH_3)_3$	Итаконилхлорид, натриевая соль <i>п</i> -нитрокумилгидроперекиси	35—40	—	—	—	—	9
$CH_2=CCO-OO-C(CH_3)_3$	α -Метилденглутарилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	65—70	—	—	1,0563	1,4514	264

Производные *примод*-связанных карбоновых кислот

Диферфилы одноосновных кислот



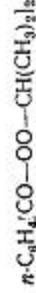
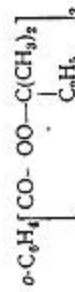
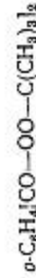
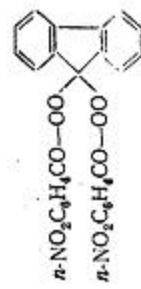
1-Окси-1'-гидроперексиниллогексилперекись, бензилхлорид, пиридин

91

(разл.)

88

Перифир	Исходные реагенты	Выход п. р., %,	Характеристики перифиров				Лите- ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	Бензоилхлорид, 9,9-дигидропероксифлуорен, пиридин	—	106	—	—	—	88
	Бензоилхлорид, 2,5-дигидропероксид-2,5-диметилдигидрофуран, пиридин	—	93—94	—	—	—	37
	Бензоилхлорид, 1,3-дигидропероксид-1,3-диметилдигидроизо-бензафуран, пиридин	85	125—126	—	—	—	37
	n-Нитробензоилхлорид, 2,2-дигидропероксидбутан, пиридин	—	109 (разл.)	—	—	—	53
	1-Окси-1'-гидропероксиинилоксидперекись, n-нитробензоилхлорид, пиридин	95	120 (разл. со взрывом)	—	—	—	88



n-Нитробензоилхлорид, 9,9-дигидропероксифлуорен, пиридин	—	149—150	—	—	—	—	88
Дифенилмалонилхлорид, <i>трет</i> -n-бутилгидроперекись, пиридин	17—25	66,4—67,6	—	—	—	—	41
мезо-α,β-Дифенилсукцинилхлорид, калиевая соль <i>трет</i> -бутилгидроперекиси, (C ₂ H ₅) ₂ O	33	104—105	—	—	—	—	237

Диперфилы двухосновных кислот

Фталилхлорид, <i>трет</i> -бутилгидроперекись, КОН	70, 3	57—57,5	—	—	—	—	15, 18
Фталилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	82	48	—	—	—	—	64
Фталилхлорид, натриевая соль n-ментилгидроперекиси	26	—	—	—	1,055 (d ₄ ²⁵)	1,5074 (n _D ²⁵)	11
Терефталилхлорид, бэриевая соль этилгидроперекиси	—	37	—	—	—	—	2
Терефталилхлорид, бэриевая соль изопропилгидроперекиси	—	59	—	—	—	—	87
Терефталилхлорид, <i>трет</i> -амилгидроперекись, триэтиламин	83	60	—	—	—	—	64

Перифир	Исходные реагенты	Выход перифира, %	Характеристики реагентов				Литература
			т. пла., °C	т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	
	2,6-Толуилдидиизоцианат, <i>тр-тр</i> -бутилгидроперекись, пиридин	—	135	—	—	—	51
<i>Диперекисные производные, содержащие одну перифирную группу</i>							
$\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, перуксусная кислота, дициклогексилкарбодимид	76	32—33	—	—	—	351
$\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Пербензойная кислота, моно- <i>тр-тр</i> -бутилмоноперфталат, дициклогексилкарбодимид	89	49—50	—	—	—	351
$\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, перуксусная кислота, дициклогексилкарбодимид, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	80	—	—	1,1859	1,5049	269
$\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, пербензойная кислота, дициклогексилкарбодимид, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	81	91—92	—	—	—	269
$\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, <i>о</i> -метоксибензальдегид, O_2 , дициклогексилкарбодимид, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	77	77,5—78,5	—	—	—	269

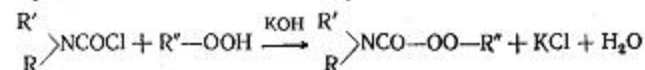
$\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, <i>п</i> -метоксибензальдегид, O_2 , дициклогексилкарбодимид, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	80	76—77	—	—	—	269
$\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	Моно- <i>трет</i> -бутилмоноперфталат, <i>о</i> -хлорпербензойная кислота, дициклогексилкарбодимид, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	80	51,5—52,5	—	—	—	269

Три- и тетраперекисные производные, содержащие перэфирные группы

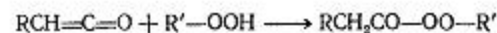
$\left[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Ацетилазлорид, 1-перекись 1-гидропероксидциклопентила, пиридин	92	73—74	—	—	—	50
$\left[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Уксусный ангидрид, 1-перекись 1-гидропероксидциклопентила	92	78,0—78,5	—	—	—	89
$\left[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Уксусный ангидрид, 1-перекись 1-гидропероксидциклопентила	78	78—78,5	—	—	—	89
$\left[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Ацетилазлорид, 1-перекись 1-гидропероксидциклопентила, пиридин	11	108	—	—	—	91
$\left[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Ацетилазлорид, 4,6-дигидропероксид-1,4,6-триметил-2,3,7,8-тетраоксабицикло [3,3,0]-октан, пиридин	38,5	76,5 (разл.)	—	—	—	89

Перэфир	Исходные реагенты	Выход пер-эфира, %	Характеристики реагентов				Лите-ратура
			т. пл., °C	т. кип., °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	
	Бензоилхлорид, пиридин	86	127—128	—	—	—	37
	Бензоилхлорид, пиридин	89	96—97 (разл.)	—	—	—	37
	<i>n</i> -Нитробензоилхлорид, пиридин	95	156 (разл.)	—	—	—	59
	<i>tert</i> -Бутилпероксиацетат, пиридин	75	86,5—87,5	—	—	—	269

Перкарбаматы могут быть получены, кроме того, на основе хлорангидридов *N*-замещенных карбаматов⁶⁴:



При действии на гидроперекиси кетенов также получают пер-эфир^{56, 57}:



По этому методу лучше получаются перэфиры из кумилгидроперекиси⁵⁷ и других сравнительно нестойких гидроперекисей.

Важнейшие методы получения перэфиров приведены в суммарной табл. 4.1.

2. Термический распад

В перэфирах перекисная группа находится под влиянием, с одной стороны, углеводородного радикала, с другой стороны, — ацильной группы. Это приводит к тому, что перэфиры занимают по скорости термического распада промежуточное положение между перекисями $R-OO-R$, (см. гл. 2) и диацилперекисями (см. гл. 5).

Опубликован ряд обзоров, посвященных некатализированному разложению перэфиров^{40, 54-56, 232}. Барглетт предложил^{62, 64} различать по механизму термического распада два типа перэфиров $RCO-OO-R'$:

а) перекиси типа *трет*-бутилперацетата и *трет*-бутилпербензоата, у которых группа R не может существовать в виде относительно стабильного свободного радикала;

б) перекиси, у которых группа R благодаря делокализации может существовать в виде относительно стабильного свободного радикала.

Перэфиры второго типа распадаются со скоростью, значительно большей, чем перэфиры первой группы. К этому типу перэфиров относятся³⁴, например, *трет*-бутилперфенилацетат и его производные и весьма нестабильные перэфиры, у которых $R=(C_6H_5)_3C$. Такие перэфиры распадаются в основном с одновременным гомолитическим разрывом двух связей ($R-C$ и $O-O$) и с образованием CO_2 , выход которого близок к количественному:



Кинетические характеристики термического распада в растворе были определены для многих перэфиров, в том числе для моноперэфиров, полученных из алифатических карбоновых кислот и алифатических и алициклических гидроперекисей^{23, 33, 58, 59, 61, 62, 67, 77, 98, 99, 100, 102-104, 107, 108, 262, 271, 276, 297, 306}, из алициклических карбоновых кислот и алифатических и алициклических гидроперекисей^{75, 76, 119, 215, 217, 265, 273}, из алифатических

карбоновых кислот и аралкилгидроперекисей^{74, 102, 114, 274}, из арил-содержащих карбоновых кислот и алифатических гидроперекисей^{128, 33, 52, 61, 62, 67, 72, 73, 76, 84, 85, 92, 98, 99, 103, 107, 108, 110-113, 115, 117, 118, 120, 241, 261}, а также ряда перэфиров гетероциклических карбоновых кислот^{101, 112}. Кроме того, была исследована кинетика термического распада перэфиров циклического строения (перэфирная группа в составе цикла)^{256, 259}, диперэфиров дикарбоновых кислот^{70, 80, 103, 116, 230, 237, 264}, а также смешанных перекисей, содержащих перэфирные и диацилперекисные группы²⁹⁵.

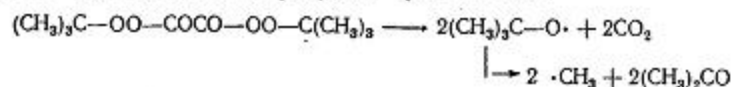
В табл. 4.2 приведены некоторые из этих кинетических данных термического распада перэфиров, разлагающихся преимущественно по радикальному и молекулярному механизмам*. Скорость распада перэфиров, как правило, тем ниже, чем сильнее исходная карбоновая кислота. Наряду с этим введение в ацильную часть *трет*-бутилперацетата винильных, фенильных и алкильных заместителей вызывают резкое ускорение распада^{61, 62, 74, 77, 84, 102, 103, 310, 315}. Это связано не только с индукционным влиянием этих заместителей, но и с изменением механизма распада от обычного с расщеплением на первой стадии только перекисной связи O—O, к фрагментации перэфира с одновременным разрывом двух связей в результате ослабления связи R—CO уже в переходном состоянии и стабилизации радикала R· вследствие мезомерного и гиперконъюгационного эффекта заместителей.

Переход к механизму распада с синхронным разрывом перекисной связи и декарбоксилированием приводит к параллельному снижению и энергии активации, и энтропии активации. Это происходит потому, что понижение энергии активации за счет энергии резонанса радикала R может осуществиться лишь при условии, что перэфирная группировка будет лежать в одной плоскости с π-электронной системой радикала с одновременным ограничением свободы вращения этих группировок, т. е. с одновременным уменьшением энтропии системы^{62, 94}. В ряду замещенных *трет*-бутилпербензоатов электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные, напротив, уменьшают скорость термического распада перэфиров^{96, 99}.

Характер распада диперэфиров не отличается от распада моноперэфиров, однако если перэфирные группы неидентичны по строению прилежащих к ним частей молекулы, то распад происходит в две ступени^{276, 295}. Разложение ди-(*трет*-бутил)-дипероксалата происходит при низкой температуре. Этот процесс в углеводородной среде не усложнен реакциями в клетке^{86, 109, 292, 316, 347}.

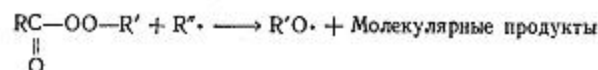
* Изучено также влияние на кинетику термического распада перэфиров давления. Показано, что объем активации ΔV^{\ddagger} (см. стр. 117) этого процесса положителен и составляет, в частности, 1—1,5 для *трет*-бутилфенилперацетата²⁴² и 3,5 см³/моль для *трет*-бутилового перэфира циклогексанкарбоновой кислоты²⁷³.

и идет с образованием только CO₂ и *трет*-бутоксирадикалов в результате одновременного разрыва трех связей:



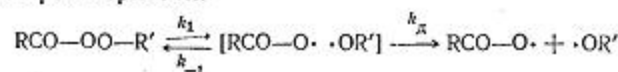
Однако в полярной среде распад пероксалатов происходит по гетеролитическому механизму²⁰².

При термическом разложении перэфиров индуцированный распад



играет значительно меньшую роль, чем при распаде диацилперекисей (гл. 5)¹¹¹, однако в среде спиртов, простых и сложных эфиров удельный вес цепных индуцированных процессов становится весьма существенным.

Изучение влияния вязкости среды^{280-291, 348} на кинетику и состав продуктов термического распада, а также, измерения кинетического изотопного эффекта^{56, 261, 262, 289} позволило уточнить особенности термического распада перэфиров в растворе методами, аналогичными с применяемыми при изучении распада диацилперекисей (гл. 5). Механизм с первоначальным разрывом лишь одной связи при термическом распаде перэфиров обеспечивает возможность обратной рекомбинации в исходную перекись радикальных фрагментов, образующихся в непосредственной близости друг от друга в «клетке» растворителя:




Здесь заключение в квадратные скобки обозначают нахождение радикалов в клетке растворителя, k_d — константа скорости диффузии радикалов из «клетки» в объем растворителя. Выход радикальных продуктов распада перэфиров из «клетки» растворителя в объем даже в случае очень вязких сред осуществляется за счет диффузии²⁸⁶. В этом случае увеличение вязкости среды уменьшает k_d и увеличивает поэтому долю рекомбинирующих обратно в перэфир радикалов. В результате величина видимой константы скорости распада перекиси уменьшается.

При введении метки ¹⁸O в карбонильную группу перэфира обратная рекомбинация образующегося свободного радикала RCO—O· приводит, конечно, к «размыванию» метки, т. е. к ее распределению между карбонильным и перекисным кислородным атомами.

Изучение распада *трет*-бутилперацетата показало, что константа скорости распада существенно зависит от вязкости растворителя и наблюдается постепенное, увеличивающееся с ростом вязкости и времени выдержки усреднение содержания метки ¹⁸O, введенной в карбонильный кислород исходного перэфира, что указывает на пер-

Таблица 4.2. Кинетические характеристики термического распада перафиров в растворе

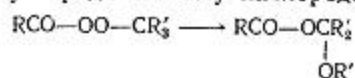
Перафир	Растворитель	Исходная концен- трация перафира, моль/л	Темпе- ратура, °C	$k_{1/2}$, сек	$E_{акт}$, ккал/моль	Литература
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>n</i> -Ундекан	0,0562	110	$70,3 \cdot 10^{-6}$	31,9	99
	Бензол	0,146	110	$4,9 \cdot 10^{-5}$	28,14	98
	Этилбензол	—	70,5	$2,57 \cdot 10^{-7}$	38($\Delta H_{акт}$)	33, 107
	α -Метилстирол	0,05	95	$0,70 \cdot 10^{-5}$	38,6	297
	Этилбензол	0,05	95	$1,26 \cdot 10^{-5}$	34,4	297
	<i>n</i> -Ундекан	0,0394	110	$0,49 \cdot 10^{-5}$	35,7	297
	<i>n</i> -Ундекан	0,0382	110	$75,7 \cdot 10^{-6}$	35,5	99
	Жидкий парафин	5 $\cdot 10^{-4}$	164	$42,5 \cdot 10^{-6}$	33,2	99
	<i>n</i> -Бутанол	0,065	100	$3,7 \cdot 10^{-2}$	28,8	107
	Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	0,065	110	$2,71 \cdot 10^{-4}$	23,7	110
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Уксусная кислота	0,065	110	$1,8 \cdot 10^{-4}$	31,1	110
	Бензол	0,065	110	$1,14 \cdot 10^{-4}$	34,5	28
	Ксилол	0,011	110	$3,5 \cdot 10^{-5}$	33,8	110
	<i>n</i> -Хлортолуол	0,065	119,4	$1,10 \cdot 10^{-4}$	34,5	110
	Дифениловый эфир	0,03	110	$3,42 \cdot 10^{-6}$	37,5	72
	<i>n</i> -Ундекан	0,031	110,0	$2,28 \cdot 10^{-5}$	35,0	99

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Толуол	0,00646	67,7	$2,31 \cdot 10^{-6}$	33,4	52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ксилол	—	90,7	$10,1 \cdot 10^{-6}$	32,5	119
	Хлорбензол	0,0614	100,5	$10,3 \cdot 10^{-4}$	27,9 ($\Delta H_{акт}$)	74
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Бензол	—	60	$6,8 \cdot 10^{-6}$	28,7 ($\Delta H_{акт}$)	62
	Кумол	0,14	100	$4,39 \cdot 10^{-3}$	28,5	98
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Бензол	0,084	120	$1,66 \cdot 10^{-4}$	35,0 ($\Delta H_{акт}$)	76, 117
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Бензол	0,110	115,0	$9,46 \cdot 10^{-5}$	22,7	98
	Кумол	0,04—0,2	25	$1,7 \cdot 10^{-4}$	24,1 ($\Delta H_{акт}$)	84, 261
	CCl_4	—	100	$0,216 \cdot 10^{-5}$	31,7 ($\Delta H_{акт}$)	258, 259
$\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Бензол	0,245	55	$95,0 \cdot 10^{-5}$	25,5 ($\Delta H_{акт}$)	86

Вначале разрыв при термическом распаде этого перэфира лишь одной связи^{280, 291}. Вторичный изотопный эффект (k^H/k^D) термического распада *трет*-бутилпероацетата равен²⁸⁹ 1,00, что также подтверждает несинхронный разрыв связей при термическом распаде. Декарбоксилирование первоначального образующегося радикала $RCO-O\cdot$ происходит в основном в «клетке» растворителя.

Недавние исследования механизма гомолитического распада *трет*-бутилфенилпероацетата и его производных на основании изучения зависимости константы скорости реакции и состава продуктов от вязкости среды²⁸⁹⁻²⁹¹ и определения величины кинетического изотопного эффекта^{286, 261, 289} привели к неоднозначным выводам. По данным^{280, 291}, не все перэфиры, содержащие фенильный радикал в ацильной части перэфира, распадаются по синхронному механизму: эффективная константа скорости распада $k_{эф}$ *трет*-бутил-*n*-нитрофенилпероацетата и *трет*-бутилфенилпероацетата зависит от вязкости среды*. Отсюда распад этих эфиров должен происходить по несинхронному механизму, что противоречит выводам Барлетта⁹², данным Кёнига о величине изотопных эффектов распада этих перэфиров (см. ниже) и данным Ньюмана о зависимости констант скоростей от давления³⁴⁹, согласно свидетельствующим о наличии синхронного механизма распада указанных перэфиров. В то же время $k_{эф}$ распада *трет*-бутилдифенилпероацетата, *трет*-бутил-*n*-метоксифенилпероацетата и *трет*-бутил-*n*-метилфенилпероацетата в растворе не зависит от вязкости среды^{290, 291}, что указывает на синхронный разрыв двух связей с декарбоксилированием в соответствии с данными Барлетта⁹² и измерениями изотопных эффектов Кёнига для соединений аналогичного строения. Кёниг^{256, 261, 289} нашел, что при замене α -водородных атомов на дейтерий величина изотопного эффекта k^H/k^D для *трет*-бутилфенилпероацетата и его производных равна 1,03—1,06 на один атом дейтерия, что хотя и невелико, но достаточно выше единицы и, несомненно, свидетельствует о синхронном механизме термического распада перэфира.

Под влиянием антибатно действующих соседних групп перекисная связь в перэфирах поляризуется, что приводит в определенных условиях к гетеролизу связи $O-O^{10, 96, 122, 124-126, 232}$. Гетеролиз перекисной связи сопровождается миграцией углеводородного радикала от атома углерода к атому кислорода**:



К гетеролитическому расщеплению связи $O-O$ в первую очередь склонны перэфирные производные ароматических гидроперекисей^{86, 80, 121, 127, 130, 131, 232, 293, 294, 322, 342-344}, декалилгидроперекисей.

* Зависимость скорости термического распада и величины изотопного эффекта от вязкости среды наблюдалась и в случае синхронного механизма распада перэфиров (на примере *трет*-бутилперокси- α -фенилбутирата³⁴²).

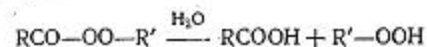
** Детальное исследование механизма гетеролитического распада перэфиров — см. 10, 96, 232.

и^{82, 305}, 1,3,3-триметилциклогексилгидроперекиси³⁴¹ и ряда других гидроперекисей, а также перэфиры таких сильных кислот, как трихлоруксусная⁸⁶ и трихлоруксусная¹²¹, толуолсульфокислота^{86, 133} и *n*-нитробензойной кислоты^{4, 26, 342, 344}. Во многих случаях гетеролиз и гомолиз перекисной связи являются конкурирующими путями распада перэфиров. Процесс гетеролиза ускоряется с ростом ионизирующей способности среды^{86, 123, 128, 298, 340} и при наличии кислотных^{82, 119, 132, 222, 339} или основных^{89, 60, 337, 338} катализаторов.

При фотолизе перэфиров происходит гомолитическое расщепление связей; образующиеся углеводородные радикалы были идентифицированы с помощью ЭПР-спектроскопии^{282, 283, 288}. Фотолиз перэфиров, как и диацетилперекисей, наблюдается при поглощении света в ультрафиолетовой области начиная с ~ 2800 Å, обусловленного $n \rightarrow \pi$ -переходом в области спектра, отвечающей поглощению перекисной группировки^{287, 288}. При фотолизе ряда перэфиров общей формулы $RCO-OO-C(CH_3)_2R'$ в растворе при 2537 Å образуется CO_2 (1 моль на 1 моль исходного перэфира) с квантовым выходом, равным единице. Первично фиксируемыми продуктами здесь являются^{281, 288} радикалы $R\cdot$ и $\cdot OC(CH_3)_2R'$.

3. Гидролиз

Перэфиры гидролизуются до соответствующих органических кислот и гидроперекисей, что лишний раз подтверждает возможность их образования из кислот и гидроперекисей, а не из перкислот и спиртов. Гидролиз протекает как в кислой¹³³, так и в щелочной средах^{15, 55, 136-137, 140, 275}.



Щелочной гидролиз *трет*-бутиловых перэфиров алифатических и ароматических карбоновых кислот¹³⁵⁻¹³⁷ при температурах до 40—50 °C протекает без деструкции перекисной группы, с образованием гидроперекиси и органической кислоты. Реакция имеет суммарный второй кинетический порядок, первый по перэфиру и по щелочи (табл. 4.3).

Введение в ароматическое ядро *трет*-бутилпербензоата заместителей X приводит к изменению константы скорости щелочного гидролиза, которое описывается уравнением Гамметта (с ρ , равной +2,28):

$$\lg (k^X/k^H) = \rho \sigma_X$$

Величина и знак ρ близки к аналогичным показателям для щелочного гидролиза сложных эфиров бензойных кислот.

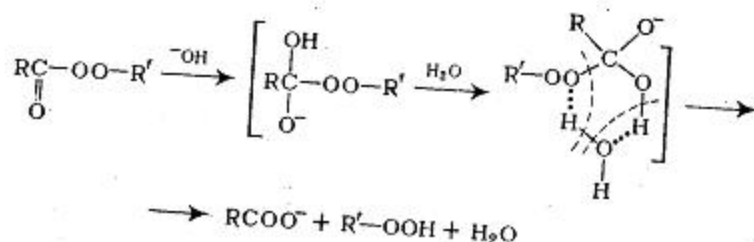
Перэфиры орто-замещенных бензойных кислот гидролизуются значительно медленнее соответствующих *m*- и *p*-замещенных перэфиров. Для перэфиров алифатических кислот¹³⁷ зависимость $k_{гидр}$ от строения радикала алифатической кислоты удовлетворительно описывается уравнением Тафта — Тальвика^{138, 139}, которое учиты-

Таблица 4.3. Кинетические характеристики щелочного гидролиза трет-бутилперэфиров алифатических и ароматических карбоновых кислот сдким кали в смеси спирт—вода (1:1)¹³⁶⁻¹³⁷

трет-Бутиловый перэфир кислоты	k _{гидр} (при 20 °C), л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	E _{акт} , ккал/моль
Уксусной	111	11,5
Масляной	17	7,5
Капроновой	6,0	7,8
Энантовой	5,5	—
Пеларгоновой	9,2	13,2
o-Хлорбензойной	2,5	6,0
m-Хлорбензойной	24,4	4,9
p-Хлорбензойной	15,3	5,8
2,4-Дихлорбензойной	7,7	5,8
o-Толуиловой	0,20	22,2
m-Толуиловой	2,8	8,7
p-Толуиловой	1,77	9,3

валяет гиперконъюгационное влияние связей C—H и C—C, с величиной ρ*, равной +5,9. Подобные зависимости были также получены в работе²⁷⁶.

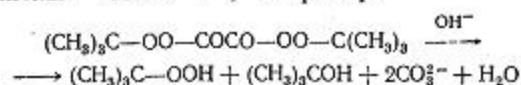
Поскольку при щелочном гидролизе перэфиров разрывается связь C—O у карбонильного атома и учитывая указанные кинетические закономерности реакции и аналогичность влияния заместителей на скорость гидролиза сложных эфиров и перэфиров, следует предположить, что щелочной гидролиз перэфиров имеет механизм, сходный с механизмом щелочного гидролиза сложных эфиров, и включает присоединение нуклеофильного гидроксид-иона к карбонильному атому углерода перэфира:



Предположение¹⁴⁰ о возможной промежуточной переэтерификации — замене алкилпероксигруппы на алкилоксигруппу — при щелочном гидролизе перэфиров в водно-метанольной смеси с последующим гидролизом эфира маловероятно.

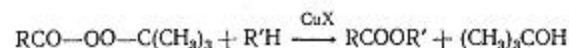
Аналогично моноперэфирам гидролизуются и диперэфиры двухосновных кислот: фталевой^{47, 134}, фумаровой⁶, мезаконовой⁶. Гидро-

лиз дипероксалатов протекает, однако, с расщеплением, в конечном счете, перекисных связей^{67, 86}, например:



4. Реакции, катализируемые солями меди

Перэфиры реагируют в присутствии солей металлов переменной валентности с органическими соединениями, имеющими подвижный атом водорода. Наиболее подробно изучены реакции перэфиров в присутствии солей меди с олефинами¹⁴¹⁻¹⁴⁶, алканнами^{141, 142, 147}, спиртами^{141, 147, 157}, альдегидами¹⁴⁸, простыми¹⁴⁸⁻¹⁵⁴ и сложными^{141, 147} эфирами и тиоэфирами^{150, 153, 156}. Из перэфиров использовались в основном наиболее доступные трет-бутилперацетат и трет-бутилпербензоат. В присутствии солей меди протекает высокоселективная реакция*



тогда как в отсутствие катализатора эти же компоненты образуют сложные смеси^{62, 141}.

В процессе изучения этих реакций было предложено несколько механизмов^{158, 159}, из которых наиболее обоснованным является цепной механизм^{141, 148, 159-161}, так как он объясняет почти все наблюдаемые превращения перэфиров в присутствии солей меди. Согласно этому механизму, реакция включает следующие основные стадии:

1. $\text{RCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{Cu}^I \rightarrow \text{RCOOCu}^{II} + (\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$
2. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \cdot\text{R}'$
3. $\cdot\text{R}' + \text{RCOOCu}^{II} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{Cu}^I$

Тип аниона в медной соли не влияет на ход реакции¹⁶².

На первой стадии реакции перекись восстанавливается солью одновалентной меди, которая переходит в двухвалентную медь, при этом образуется оксирадикал. Стадия (2) — реакция продолжения цепи, в которой оксирадикал отщепляет подвижный атом водорода. Обрыв цепи может происходить путем окисления Cu^I оксирадикалами¹⁶¹, кислородом¹⁶⁸ (кислород замедляет реакцию) или метильными радикалами, образующимися при распаде трет-бутоксидрадикалов. Участие в превращениях трет-бутоксидрадикалов подтверждено образованием их аддуктов с бутадиеном¹⁶³, а также при реакции трет-бутилперэфиров с оптически активными веществами^{162, 164}. На стадии (3) углеводородный радикал окисляется солью двухвалентной меди.

* При контакте перэфиров со смесью медного порошка и ацетата меди (II) в растворе ацетонитрила и уксусной кислоты реакция перэфиров с олефинами и другими субстратами может протекать уже при комнатной температуре²⁶³.

Конечный состав продуктов реакции зависит от устойчивости ацилоксипроизводного, получающегося на стадии (3). Перэфиры быстро разлагаются в спиртах и присутствии CuCl ; при этом из первичных спиртов получаются¹⁶² альдегиды, из вторичных — кетоны. Третиные спирты реагируют с перэфирами очень медленно. Фенолы окисляются перэфирами до хинонов¹⁶².

В присутствии солей меди перэфиры реагируют, кроме того, со сложными эфирами, образуя ацилоксипроизводные¹⁵⁹. Эта реакция может быть использована для получения ацилалей^{142, 162}. С простыми эфирами перэфиры в присутствии солей меди образуют α -ацилоксиэфиры^{149, 162, 165}. Жирноароматические эфиры также участвуют в этой реакции, однако фенилпропиловый эфир с *трет*-бутилпербензоатом не образует бензоат, реакция идет в этом случае, как со вторичными спиртами¹⁶².

Взаимодействие перэфиров с простыми бензильными эфирами и циклическими простыми эфирами в основном следует общей схеме, но в реакциях *трет*-бутилперэфиров с тетрагидрофураном и тетрагидропираном получены, наряду с ацилоксипроизводными, и алкилоксипроизводные^{149, 161, 162, 165, 166}.



В присутствии бромида меди бензальдегид реагирует с *трет*-бутилпербензоатом с образованием бензойного ангидрида¹⁴²; бутиральдегид дает смесь ангидридов.

Алифатические сульфиды образуют с перэфирами α -ацилокси-сульфиды¹⁶⁷; атом серы в этих реакциях не окисляется^{166, 162}. Реакции циклических сульфидов были изучены на примере взаимодействия тетрагидротиафена, при этом получен 2-ацилокситетрагидротиафен^{160, 162, 167, 168}.

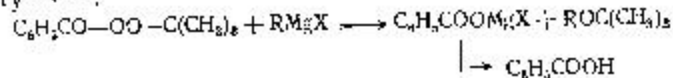
При действии ампов в присутствии медных солей перэфиры быстро разлагаются с образованием карбоновых кислот¹⁶²; исключением является диметиланилин, на реакцию которого с перэфирами соли меди влияния не оказывают¹⁴². Амиды кислот реагируют, согласно общей схеме, с образованием ацилоксисоединений. Реакции нитрилов, меркаптанов и тиофенолов с перэфирами в присутствии солей меди изучены мало^{142, 162}. Кремнийорганические соединения с перэфирами в присутствии медных солей образуют ацилоксисоединения¹⁶².

Реакции *трет*-бутилперэфиров при УФ-облучении в присутствии ионов меди проходят со значительно большими скоростями и при более низкой температуре (ниже 35°C), чем без облучения^{169, 175}.

5. Прочие реакции перэфиров

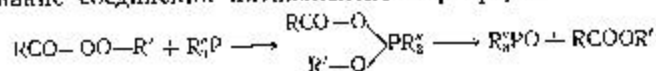
Некатализированные реакции перэфиров с большинством органических соединений приводят к довольно широкой гамме продуктов, разделение и идентификация которых не всегда удается. Лишь с не-

значительным числом органических соединений¹⁷⁰⁻¹⁷² перэфиры реагируют с образованием определенных продуктов. *трет*-Бутилпербензоат реагирует с реактивами Гриньяра (при 0°C), образуя с хорошим выходом соответствующий *трет*-бутиловый эфир и бензойную кислоту^{170, 172}:

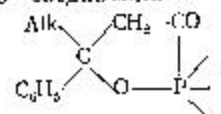


С натриймалоновым эфиром *трет*-бутилпербензоат образует с небольшим выходом *O*-(*трет*-бутил)-таргонат; *трет*-бутилпербензоат дает только смолообразные продукты¹⁷³.

С третичными фосфинами перэфиры регулируют с образованием сложных эфиров¹⁷⁴. Исследования механизма этой реакции с помощью меченых атомов показало^{21, 260}, что она идет через промежуточное образование соединения пятивалентного фосфора:



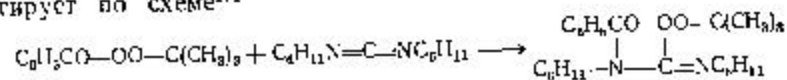
Реакция трифенилфосфинов с β -алкил- β -фенил- β -перокси-пропиолактонами приводит в результате двух конкурирующих путей распада промежуточного соединения



к образованию: (а) алкилстирола и CO_2 и (б) кетена и алкилфенильтопа²⁷⁹.

Реакция *трет*-бутилперэфиров с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}$ ведет²⁷⁸ к сложной смеси продуктов, содержащей лишь следы $(\text{CH}_3)_3\text{COCOR}$.

С $\text{N,N}'$ -дипиктогексилкарбодимидом *трет*-бутилпербензоат реагирует по схеме¹⁷¹

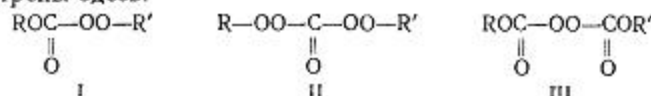


Перэфиры непредельных кислот легко полимеризуются, образуя гомополимеры, и сополимеризуются с различными мономерами, образуя сополимеры, содержащие перекисные группы. Такие перэфиры нашли применение как модификаторы полимеров и инициаторы радикально-цепных процессов^{200, 201, 208, 310, 320-328}. Двойная связь перэфиров непредельных кислот легко эпосидируется при действии перуксусной кислоты³⁰³. О применении перэфиров в различных органических синтезах см.²⁷⁷.

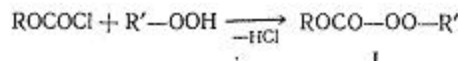
6. Синтез и свойства перкарбонатов

Особое место среди перэфиров занимают перкарбонаты — перекисные производные угольной кислоты. К классу рассматриваемых здесь перэфиров мы относим следующие перекисные производные

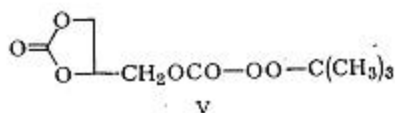
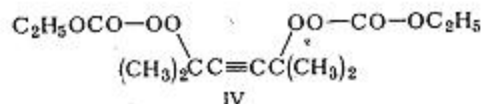
угольной кислоты: моноперкарбонаты I^{184-194, 238, 254, 257}, диперкарбонаты II^{184, 186, 195}. Пероксидикарбонаты III^{184, 186, 196-213, 230, 254}, которые, хотя и примыкают к классу диацилперекисей, также будут рассмотрены здесь.



Моноперкарбонаты. Соединения типа I получают действием гидроперекиси на соответствующий хлорформат в присутствии основания:

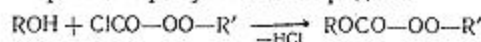


Так были получены пер-*трет*-бутилэтилкарбонат I [R = C₂H₅, R' = C(CH₃)₃]¹⁸⁶, перкарбонат IV^{239, 240}

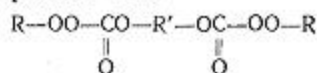


пер-*n*-ментилэтил- и пер-*n*-ментилизобутилкарбонаты I [R = C₂H₅ и CH₂CH(CH₃)₂, R' = *n*-ментил]²³⁸, а также пер-*трет*-бутилциклогексилкарбонат I [R = C₆H₁₁, R' = C(CH₃)₃]²⁵⁷ и пер-*трет*-бутилизопропилкарбонат I [R = CH(CH₃)₂, R' = C(CH₃)₃]^{189, 192}. Последнее соединение нашло применение в качестве промышленного инициатора полимеризации^{186, 192, 219, 220}. При взаимодействии натриевой соли гидроперекиси с соответствующим хлорформатом получен²⁵⁴ моноперкарбонат V.

Моноперкарбонаты типа I можно получать и действием хлорперформата на спирты в присутствии пиридина^{186, 187, 193}:

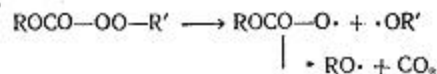


Используя в качестве спирта диолы, этим методом можно получить различные диперекиси типа²⁰⁹

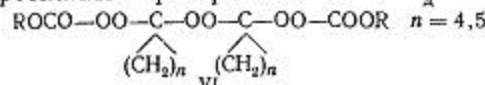


Моноперкарбонаты типа I претерпевают термический распад, который на первой стадии включает разрыв одной перекисной связи. Далее карбонатный радикал количественно декарбоксилируется, не

вступая в другие реакции в «клетке» растворителя или в объеме^{187, 192, 257}:

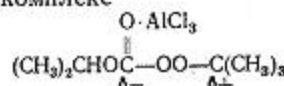


Аналогично поведение радикалов ROCO—O·, образующихся при распаде дикарбонатных триперекисей VI^{190, 191, 233}



полученных действием метил-, этил- и циклогексилхлорформатов на I-перекиси 1-гидропероксициклогексила и 1-гидропероксициклопентила.

В присутствии хлористого алюминия пер-*трет*-бутилизопропилкарбонат I [R = CH(CH₃)₂, R' = C(CH₃)₃] реагирует с ароматическими углеводородами, подвергая их окислению. При этом первоначально образуется комплекс



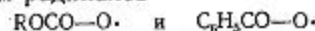
в котором в дальнейшем происходит гетеролитическое расщепление связи O—O. Более детально реакция кислот Льюиса с перкарбонатами изучена на примере пероксидикарбонатов III (см. ниже).

К данному классу соединений близко примыкают и моноперацилкарбонаты I (R' — ацильная группа). Ряд перекисей этого типа был получен при взаимодействии алкил- или арилхлорформатов с солями пербензойной кислоты в эфирном растворе при 10 °C^{214-218, 248}:



Так были получены пербензоилметилкарбонат (т. пл. —3 °C, выход 54%), пербензоилциклогексилкарбонат (т. пл. 38 °C, выход 95%) и пербензоилфенилкарбонат (т. пл. 60 °C, выход 90%). Пербензоил-*n*-крезилкарбонат (т. пл. 84 °C, выход 80%) и -2,6-диметилфенилкарбонат (т. пл. 49 °C, выход 73%) были получены реакцией самой пербензойной кислоты с соответствующим арилхлорформатом в присутствии пиридина при минус 20 — минус 35 °C. Перекиси аналогичного строения получены и при действии ряда алкилхлорформатов на перлауриновую кислоту в присутствии пиридина²²⁷.

При термическом распаде пербензоилалкил- или пербензоиларилкарбонатов первоначально происходит разрыв одной перекисной связи с образованием радикалов²¹⁴⁻²¹⁸



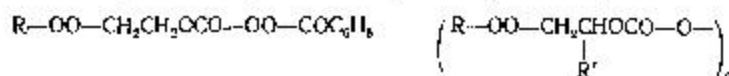
Бензоилокислорадикалы далее либо отрывают подвижные атомы водорода от растворителя, превращаясь в молекулы бензойной кислоты, либо претерпевают дальнейшую деструкцию до CO₂ и C₆H₅·. Карбонатный радикал количественно распадается на CO₂ и RO·; в присутствии стирола и других аналогичных мономеров обнаружены продукты присоединения нераспавшихся алкилкарбонатных

радикалов²¹⁸⁻²¹⁹. Под действием хлористого алюминия пербензоил-циклогексилкарбонат распадается с образованием CO_2 , HCl , бензойной кислоты, фенола и других продуктов²²⁰.

Радикальные продукты распада, образующиеся при нагревании пербензоилкарбонатов в растворе, инициируют полимеризацию метилметакрилата и хлористого винила уже при 25—35 °C^{221, 222}.

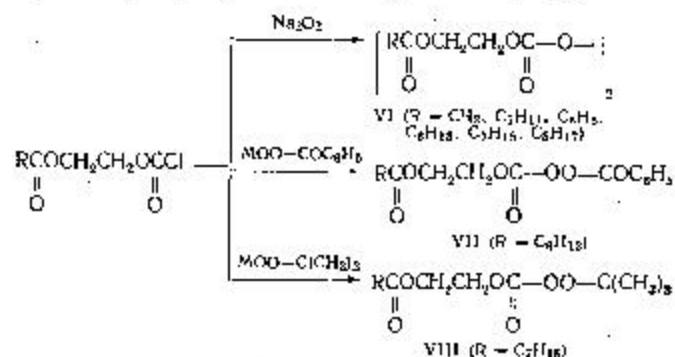
Аналогично пербензоилпроизводным действием перуксусной кислоты на соответствующий алкилхлорформат при —30 °C в присутствии пиридина в среде CH_2Cl_2 были получены перацетилметилкарбонат (выход 34%), перацетилциклогексилкарбонат (выход 35%) и перацетилфенилкарбонат (выход 43%)²²³. При щелочном гидролизе эти соединения вновь регенерируют перуксусную кислоту. При нагревании в растворе перацетилциклогексилкарбонат распадается с разрывом связи $\text{O}-\text{O}$ и далее, с выделением CO_2 , образует циклогексилокси- и метильные радикалы. Ацетатные радикалы фиксировались в присутствии олефинов, присоединяясь к которым, радикалы образовывали в конечном счете ацетаты²⁰⁷. Начальная скорость полимеризации в присутствии перацетилциклогексилкарбоната при 45 °C для метилметакрилата в 3 раза выше и для стирола в 2 раза выше по сравнению с полимеризацией с использованием перекиси бензоила²⁴⁸.

Из хлорформатов, содержащих пералкильную группу, и пербензоата бария или перекиси натрия получены перекиси

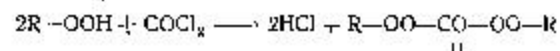


являющиеся одновременно перкарбонатами и диалкилперекисями, которые способны при распаде генерировать оксирадикалы и оксидрадикалы²²². Аналогично из хлорформата и H_2O_2 в водно-щелочном растворе получен бис-(*трет*-бутилпероксисалкил)-пероксидкарбонат и в патенте²²⁸.

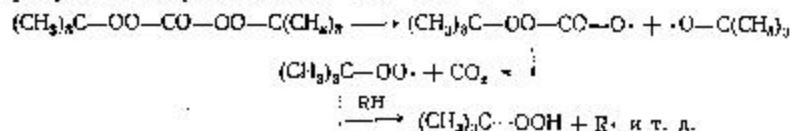
Хлорформаты, полученные из моноалкилпроизводных этиленгликоля, реагируют с перекисью натрия или с солями перкислот и гидроперекисей, образуя соответствующие перэферы²²¹:



Диперкарбонаты. Соединения типа II, дипермонокarbonаты, получают при действии фосгена на гидроперекиси в присутствии пиридина^{181, 186, 188}:

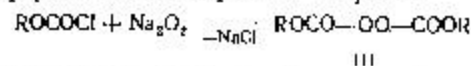


Термическое разложение диперкарбонатов исследовано на примере разложения ди-*трет*-бутилдиперкарбоната II ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$). Оно протекает в две стадии (в хлорбензоле ΔH° распада 31,8 ккал/моль, ΔS° 7,1 э. ед.). При этом выделяется CO_2 , но не в результате одновременного разрыва двух связей, а при деструкции образующегося радикала $\text{R}-\text{OO}-\text{CO}-\text{O}\cdot$:



В продуктах распада ди-*трет*-бутилдиперкарбоната найдена гидроперекись *трет*-бутила, что, наряду с количественным выходом CO_2 в отсутствие акцепторов радикалов и снижением выхода CO_2 при добавлении *транс*-стильбена с одновременным образованием стильбендиолкарбоната, подтверждает вышеприведенную схему распада²⁵⁶.

Пероксидкарбонаты. Соединения типа III получают^{184, 186} при действии хлорформатов на перекись натрия*:




Первый представитель этого типа перекисей — диэтилпероксидкарбонат был синтезирован Виландом, Хове и Бернером²²². При синтезе перекисей обычно добавляют растворитель, который затем удаляется отгонкой подой или под вакуумом. Этим методом был получен¹⁸⁴ ряд пероксидкарбонатов, суммированных в табл. 4.4. Приведенные в той же таблице температуры начала бурного разложения перекисей при нагревании свидетельствуют, что все эти перекиси термически нестабильны; многие из них разлагаются со взрывом. Поэтому хранить их следует при охлаждении до +10—0 °C. Для обеспечения безопасности при синтезе пероксидкарбонатов в реактор вместе с исходным хлорформатом рекомендуют вводить ароматические углеводороды²²⁰. Добавки различных акцепторов радикалов (нитроароматических соединений, полифенолов и др.) снижают скорость разложения чистых пероксидкарбонатов, которое идет по цепному механизму.

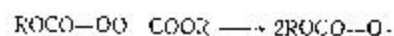
Предложен способ непрерывного получения пероксидкарбонатов с извлечением перекиси из реакционной среды углеводородным растворителем²⁰⁴.

* Ряд пероксидкарбонатов и, в частности, ди-(*втор*-бутил)-пероксидкарбонат²²⁵ и ди-(4-алкилциклогексил)-пероксидкарбонаты²²⁷, были получены из соответствующих хлорформатов и H_2O_2 в щелочной среде.

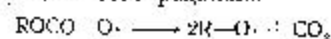
Таблица 4.4. Синтез пероксидкарбонатов $\text{ROCO}-\text{OO}-\text{COOR}$ III реакцией хлорформатов с Na_2O_2 и некоторые свойства пероксидкарбонатов¹⁸¹

R в пероксидкарбонате III	Выход, %	n_D^{20}	Температура начала бурного разложения при нагревании, °C
CH_3	6	—	55—60 (взрыв)
C_2H_5	81	1,4017	28—35
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	28	1,4250	34 (взрыв)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}(\text{CH}_3)$	27	1,4266	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	79 (синтез в эфире)	1,4582	40—45
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	58	Твердое при комн. темп.	99—110
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	81	—	32—36
$(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{CH}$	81 80	1,4034 (1,060 $d_4^{25,5}$)	35—38 (т. пл. 8—10 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ Cl	85 (синтез в эфире)	—	101 (т. пл. 50 °C)
$(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2$	75	1,4148	40—45
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	76 (синтез в этилацетате)	—	101 (т. пл. 101,5—101 °C)
NO_2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	67 (синтез в эфире)	—	54—56 (т. пл. 45 °C)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	46	1,434	Взрывает
Цикло- C_6H_{11}	72 (синтез в эфире)	—	65—70 (т. пл. 46 °C)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	90	Твердое при комн. темп.	101—102
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 	(Синтез в этилацетате) ²³⁴	—	—

Разложение пероксидкарбонатов в растворе включает^{182, 198-200, 204, 228-225, 257} на первой стадии разрыв одной связи $\text{O}-\text{O}$:



Далее идут деструкция этого радикала



и различные вторичные процессы, в том числе индуцированный радикальными продуктами распад исходного пероксидкарбоната.

Существенное влияние на скорость распада оказывают растворители; поскольку их влияние не ограничивается изменением физических свойств среды, они, реагируя с радикальными продуктами распада, в некоторых случаях увеличивают удельный вес индуцированного распада исходного пероксидкарбоната (спирты, четыреххлористый углерод и др.). Дальнейшие реакции оксирадикалов, образующихся при распаде пероксидкарбонатов, рассмотрены в²²⁵. При разложении пероксидкарбонатов в присутствии диметиламинил²⁰⁵⁻²⁰⁷ образуются продукты типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OR}$, которые, очевидно, являются продуктом рекомбинации метиламинного и алкоксирадикалов.

Пероксидкарбонаты служат хорошими инициаторами радикальной полимеризации при невысоких температурах, близких к комнатной^{202, 203, 222}. В присутствии дитионатов и солей диалкиламинозамещенных ароматических карбоновых кислот диизопропилпероксидкарбонат и ди-*трет*-бутилпероксидкарбонат были использованы для иницирования эмульсионной полимеризации стирола при низких температурах²⁰⁶.

Распад дициклогексилпероксидкарбоната в бензоле ускорялся в присутствии Pt , Cu , Hg , Al , Fe , Ni , Ag ; при этом состав продуктов совпадал с полученным при термическом распаде в отсутствие металла, а металл сохранялся в неизменном виде. Дифенил в продуктах не обнаружен. Предполагая, что в присутствии металлов распад идет на их поверхности без изменения механизма распада¹⁸⁹. Разложение этого же пероксидкарбоната в ледяной уксусной кислоте инициирует¹⁸⁹ радикально-цепные декарбоксилирование ацетата ртути (II). Дициклогексил- и диизопропилпероксидкарбонаты реагируют с толуолом под действием CuCl_2 в среде ацетонитрила с образованием циклогексанола и толилциклогексилкарбоната в соответствии изопропанола и токилизопропилкарбоната²⁰⁰.

В присутствии кислот Льюиса распад пероксидкарбонатов идет преимущественно по ионному механизму с гетеролизом связи $\text{O}-\text{O}$ ^{208, 212, 213, 221, 223, 234}.

В промышленной и лабораторной практике наибольшее применение нашли дициклогексил- и диизопропилпероксидкарбонаты.

7. Важнейшие представители

трет-Бутилпероацетат $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — бесцветная летучая маслянистая жидкость с резким эфирным запахом. В воде происходит гидролиз эфира, быстро протекающий в щелочной среде, в кислой — при нагревании. *трет*-Бутилпероацетат относительно стабилен при комнатной температуре. Горит с образованием густого черного дыма и способен к взрывному разложению. Будучи детонирует при быстром нагревании до 120—140 °C²³⁰ (в пожаро-взрывоопасных свойствах перекисей см. гл. 8).

Способы получения и физико-химические характеристики пероэфира приведены в табл. 4.1. Синтез *трет*-бутилпероацетата из

трет-бутилгидроперекиси и хлористого ацетила с применением щелочи или пиридина (в качестве акцептора образующегося хлористого водорода)^{17, 18} приводит к продукту с примесью хлорсодержащих веществ¹⁸. Каталитические добавки сильных кислот¹⁹ при ацилировании *трет*-бутилгидроперекиси уксусным ангидридом позволяют пропустить реакцию при комнатной температуре. Кинетические данные по термическому распаду эфира приведены в табл. 4.2.

трет-Бутилперантат выпускается в промышленности, как правило, в виде растворов во флегматизаторах, учитывая высокую взрывоопасность чистого перафира^{17, 18, 20, 21} (см. табл. 7.1). Технические продукты необходимо хранить при температуре не выше 20 °C и не ниже 0 °C.

трет-Бутилпербензоат $C_6H_5CO—OO—C(CH_3)_3$ — маслянистая бесцветная жидкость с едким ароматическим запахом, тяжелее воды²². Горит с образованием густого черного дыма, характерного для ароматических соединений. Разлагается со взрывом при температуре кипения (124 °C). *трет*-Бутилпербензоат устойчив при комнатной температуре. В воде и глицерине не растворяется, умеренно растворим в этиленгликоле, хорошо растворяется в спиртах, сложных и простых эфирах, углеводородах и их хлорпроизводных, стироле, винилацетате, метилметакрилате^{23, 24, 25}.

Методы получения и физико-химические характеристики перафира приведены в табл. 4.1, данные по кинетике термического распада — в табл. 4.2. Описана²⁶ технология получения перафира из бензоилхлорида и *трет*-бутилгидроперекиси (с выходом 90–92%).

трет-Бутилпербензоат выпускается в виде различных форм с добавкой и без добавок флегматизатора^{17, 18, 20, 21, 22} (см. табл. 7.1). Хранить *трет*-бутилпербензоат следует в темном прохладном месте при температуре не выше 38 °C.

Дизопропилипероксидкарбонат $(C_3H_7)_2C_2O_4—O—I_2$ — белый порошок, растворимый в большинстве органических растворителей (по данным^{17, 18, 20, 21, 22}). Согласно²³, хорошо растворим в диметилфталате, дихлорметане, трихлорэтилене, толуоле, парафиновом масле, ацетате. Термический распад пероксидкарбоната в растворе²⁴ протекает достаточно быстро; период полураспада в бензоле (5%-ный раствор) составляет при 36 °C 10 ч, при 38 °C — 1 ч, при 180 °C — 10 мин.

Ввиду высокой взрывоопасности дизопропилипероксидкарбонат выпускают обычно в виде 20–50%-ных растворов в толуоле, диметилфталате, уайт-спирите. Хранение и перевозку следует осуществлять в рефрижераторах при температуре ниже 0 °C, но не ниже температуры кристаллизации перекиси из раствора.

Дициклогексилпероксидкарбонат^{17, 18, 24} $[C_6H_{11}O_2CO—O—I_2]$ в чистом виде, ввиду меньшего процентного содержания $O_{2,act}$, менее взрывоопасен, чем дизопропилипероксидкарбонат, хотя скорость его распада не ниже, чем у последнего²⁵. Период полураспада в

бензоле (5%-ный раствор) при 44 °C составляет^{17, 18} 10 ч, при 60 °C — 1 ч, при 93 °C — 10 мин. Учитывая это, несмотря на заметную потерю активности, соединения можно хранить и при температуре выше 0 °C (~10 °C) и выпускать в качестве товарного продукта без наполнителя.

Литература

1. H. Wieland, J. Maier, Ber., 64, 1203 (1931).
2. A. Bayer, V. Villiger, Ber., 34, 732 (1901).
3. H. Hock, H. Kropf, Chem. Ber., 88, 1544 (1955).
4. E. J. Wickson, B. H. Moore, Hydrocarbon Process and Petrol. Ref., 43, No 11, 185 (1964).
5. R. C. Lamb, J. C. Pacifici, J. Am. Chem. Soc., 86, 914 (1964).
6. Т. И. Юрженко, В. А. Федорова, Ж. Орг. хим., 1, 688 (1965).
7. Т. И. Юрженко, Л. М. Азарович, Ж. орг. химик., 1, 1218 (1965).
8. Н. С. Визанкин, Г. А. Разуваев, Т. И. Брешнева, ДАН СССР, 163, 1389 (1965).
9. В. А. Федорова, Т. И. Юрженко, Ж. орг. хим., 2, 429 (1966).
10. L. A. Sjogret, N. P. Koug, Tetrahedron Letters, 1966, 2089.
11. Пат. США, 3082236 (1963).
12. C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955).
13. Японск. пат. 6821 (1963).
14. R. Hatt, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 87, 3766 (1965).
15. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 642 (1946).
16. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 643 (1946).
17. N. A. Milas, D. M. Surgenor, L. H. Perry, J. Am. Chem. Soc., 68, 1617 (1946).
18. K. P. Perry, K. P. Selzer, Modern Plastics, 24, 134 (1947).
19. Г. А. Носаев, Г. В. Рейнхарт, Высокомолекуляр. соед., 6, 2146 (1964).
20. Франц. пат. 1410578 (1965).
21. D. B. Dapkey, W. F. Goodyear, B. G. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 83, 1726 (1961).
22. В. Л. Антоковский, И. Л. Гарковик, Хим. пром., № 2, 87 (1964).
23. Г. А. Носаев, О. Н. Росанцова, Высокомолекуляр. соед., 8, 16 (1966).
24. L. S. Silber, D. Swartz, J. Am. Chem. Soc., 81, 2364 (1959).
25. H. L. Goering, A. C. Olson, J. Am. Chem. Soc., 75, 5853 (1953).
26. R. Grigg, H. Dietrich, Ann., 560, 135 (1948).
27. A. C. Core, S. Holzman, J. Am. Chem. Soc., 72, 3062 (1950).
28. H. Hock, F. Dörke, Chem. Ber., 84, 336 (1951).
29. A. G. Davies, R. Y. Foster, A. M. White, J. Chem. Soc., 1953, 1541.
30. H. Kwart, R. T. Keis, J. Am. Chem. Soc., 81, 943 (1959).
31. В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, Л. В. Коляскина, ЖОХ, 32, 2714 (1962).
32. J. Grencois, R. Lalandi, G. Bex, Bull. Soc. chim. France, 1963, 833.
33. Пат. ФРГ 835140 (1953).
34. В. С. Гаркуша-Божко, Ю. Е. Бочарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., 32, 1815 (1966).
35. R. Grigg, Ber., 77, 772 (1944).
36. В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, В. А. Шушунов, Кинетика и катализ, 7, 165 (1966).
37. D. Schach, Chem. Ber., 96, 2712 (1963).
38. G. Smets, A. Poel, G. L. Deplan, J. Polymer Sci., 64, 65 (1961).
39. W. Pahn, A. Fischer, Makromol. Chem., 16, 36 (1955).
40. R. Grigg, Forsch. chem. Forsch., 1, 509 (1950).

41. N. A. Milas, D. G. Orhanov, J. Kein, J. Org. Chem., 29, 3099 (1964).
42. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 300.
43. В. Е. Бельский, М. И. Винник, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 40, 2132.
44. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, авт. свид. СССР 185884 (1966); Бюлл. изобр., № 18 (1966).
45. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, ЖПХ, 40, 243 (1967).
46. Пат. США 3138627 (1964).
47. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, Ж. орг. хим. (в печати).
48. Н. А. Staab, K. Wendel, Angew. Chem., 73, 26 (1961).
49. R. Hecht, C. Rüchard, Chem. Ber., 96, 1281 (1963).
50. H. A. Staab, W. Rohr, F. Graf, Chem. Ber., 98, 1122 (1965).
51. Пат. ФРГ 1029818 (1959).
52. E. L. O'Brien, F. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 81, 1506 (1959).
53. A. G. Davies, K. T. Hunter, J. Chem. Soc., 1953, 1808.
54. C. J. Pedersen, J. Org. Chem., 23, 252, 255 (1958).
55. N. A. Milas, A. Golubović, J. Am. Chem. Soc., 81, 5824, 6461 (1959).
56. R. F. Naylor, J. Chem. Soc., 1945, 244.
57. Англ. пат. 666371 (1952).
58. P. D. Bartlett, H. Minato, J. Am. Chem. Soc., 85, 1858 (1963).
59. R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 86, 1820 (1964).
60. R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 87, 1274 (1965).
61. P. D. Bartlett, D. M. Simons, J. Am. Chem. Soc., 82, 1753 (1960).
62. P. D. Bartlett, R. R. Hiatt, J. Am. Chem. Soc., 80, 1398 (1958).
63. А. П. Мещеряков, Сборник научных работ Института физико-органической химии АН БССР, вып. 8, 1960, стр. 3.
64. А. Е. Батор, А. Н. Сорокина, В. Д. Енальев, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., 30, 954 (1964).
65. W. Coorger, J. Chem. Soc., 1951, 1340.
66. N. A. Milas, A. Golubović, J. Am. Chem. Soc., 80, 5994 (1958).
67. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 82, 1769 (1960).
68. H. François, G. Vex, R. Lalande, Bull. Soc. chim. France, 1965, 3702.
69. А. Н. Сорокина, А. Е. Батор, М. К. Романцевич, Ж. орг. химии, 1, 2050 (1965).
70. P. D. Bartlett, B. A. Contare, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 84, 3101 (1962).
71. M. H. Abraham, Chem. a. Ind., 1959, 750.
72. A. T. Blomquist, J. A. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 73, 5546 (1951).
73. W. G. Behrtruze, I. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1561 (1962).
74. P. D. Bartlett, G. Rüchardt, J. Am. Chem. Soc., 82, 1756 (1960).
75. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 84, 2445 (1962).
76. C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber., 98, 2460 (1965).
77. M. Trachtman, G. Miller, J. Am. Chem. Soc., 84, 4828 (1962).
78. D. Seebach, Chem. Ber., 96, 2723 (1963).
79. J. A. Kampeier, R. M. Fantazier, J. Am. Chem. Soc., 88, 1959 (1966).
80. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, М. А. Дикий, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 3, вып. 3, 154 (1966).
81. В. П. Мещеряков, М. Н. Балуев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 742 (1955).
82. D. P. Bartlett, J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc., 75, 5591 (1953).
83. E. T. Kaiser, D. T. Mayers, Tetrahedron Letters, 1965, 2767.
84. J. P. Lorand, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 88, 3294 (1966).
85. T. W. Koenig, J. C. Martin, J. Org. Chem., 29, 1520 (1964).
86. P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 82, 1762 (1960).
87. С. С. Медведев, Е. Н. Алексеева, ЖОХ, 1, 1193 (1931).
88. R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, Ann., 565, 7 (1949).
89. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мосейчук, А. Н. Савченко, И. П. Зятыков, ДАН СССР, 139, 1117 (1961).
90. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мосейчук, Ж. орг. хим., 1, 1934 (1965).
91. A. Rieche, C. Beschoff, D. Prescher, Chem. Ber., 97, 3071 (1964).
92. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Chem. Ber., 99, 1861 (1966).
93. C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber., 97, 2716 (1964).
94. P. D. Bartlett, in «Peroxide Reaction Mechanisms», I. Edwards (ed.), Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1961, p. 1.
95. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxydes, N. Y.—L., 1954.
96. М. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. хим., 29, 425 (1960).
97. S. J. Laporte, J. Org. Chem., 27, 3098 (1962).
98. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, Пласт. массы, № 3, 7 (1963).
99. В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, М. Э. Ясельман, ЖФХ, 43, 2281, 2286 (1969).
100. Ю. А. Жданов, М. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского гос. ун-та, 1966.
101. R. D. Schultz, J. L. Shea, J. Org. Chem., 30, 844 (1965).
102. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. хим. ж., 32, 478 (1967).
103. P. D. Bartlett, L. B. Gortler, J. Am. Chem. Soc., 85, 1864 (1963).
104. L. J. Durham, L. Glover, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 82, 1508 (1960).
105. L. J. Durham, C. F. Wurster, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 332 (1958).
106. R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 84, 312 (1962).
107. N. H. Ray, J. Chem. Soc., 1960, 4023.
108. D. R. Dixon, A. Rajczkowski, Chem. Comm., 1966, 337.
109. F. D. Bartlett, T. Funahashi, J. Am. Chem. Soc., 84, 2596 (1962).
110. A. T. Blomquist, A. F. Ferris, J. Am. Chem. Soc., 73, 3412 (1951).
111. A. T. Blomquist, A. F. Ferris, J. Am. Chem. Soc., 73, 3408 (1951).
112. D. L. Tuleen, W. G. Bentrude, I. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 85, 1938 (1963).
113. E. L. O'Brien, F. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 79, 6238 (1957).
114. Л. М. Апарович, Л. П. Мамчур, И. И. Лукьянова, Вестник Львовского политехнического института, № 10, 117 (1966).
115. Т. W. Koenig, W. D. Brewer, Tetrahedron Letters, 1965, 2773.
116. В. О. Федорова, Т. И. Юрженко, И. И. Лукьянова, Вестник Львовского политехнического института, № 10, 13 (1966).
117. М. М. Мартин, J. Am. Chem. Soc., 84, 1986 (1962).
118. K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686 (1946).
119. Ch. Rüchardt, H. Schwarzer, Chem. Ber., 99, 1871 (1966).
120. M. G. Alder, J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., 76, 1426 (1954).
121. Н. В. Яблокова, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1967.
122. J. E. Leffler, Chem. Rev., 45, 385 (1949).
123. R. Criegee, R. Caspar, Ann., 560, 127 (1948).
124. D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 77, 1706 (1955).
125. D. B. Denney, D. C. Denney, J. Am. Chem. Soc., 79, 4806 (1957).
126. P. D. Bartlett, T. S. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 83, 856 (1961).

127. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, А. В. Бадянова, Кинетика и катализ, 8, 49 (1967).
128. P. D. Bartlett, B. T. Storey, J. Am. Chem. Soc., 80, 4954 (1958).
129. A. L. Williams, F. A. Oberlicht, J. W. Brooks, J. Am. Chem. Soc., 78, 1190 (1956).
130. В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Черняева, Г. А. Разуваева и др. Изд. «Наука», 1963, стр. 252.
131. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, О. Ф. Рачкова, Реакционная способность органических соединений, Тарту, вып. 3, № 2, 226 (1966).
132. S. Winstein, G. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 80, 169, 425 (1958).
133. S. W. Bukata, L. L. Zabrocki, M. F. McLaughlin, Analyt. Chem., 35, 885 (1963).
134. С. С. Медведев, Е. Н. Алексеева, Chem. Ber., 65, 133 (1932).
135. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова, З. С. Фролова, Кинетика и катализ, 8, 671 (1967).
136. В. Л. Антоновский, З. С. Фролова, О. Н. Романцева, Ж. орг. хим., 5, 44 (1969).
137. В. Л. Антоновский, З. С. Фролова, Е. В. Скоробогатова, О. К. Ляшенко, Ж. орг. хим., 5, 46 (1969).
138. Р. В. Тафт, в сб. «Пространственные эффекты в органической химии», под ред. М. С. Ньюмена, Издательство, 1960, гл. 13.
139. И. В. Тальвик, В. А. Пальм, Реакционная способность органических соединений, вып. 1, Тарту, 1, 108 (1964).
140. Т. И. Юрженко, В. Н. Носан, Укр. хим. ж., 33, 1283 (1967).
141. M. S. Kharasch, G. Sosnowsky, N. O. Yang, J. Am. Chem. Soc., 81, 5819 (1959).
142. G. Sosnowsky, N. G. Yang, J. Org. Chem., 25, 899 (1960).
143. M. S. Kharasch, G. Sosnowsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 756 (1958).
144. P. Story, J. Am. Chem. Soc., 82, 2085 (1960); J. Org. Chem., 26, 287 (1961).
145. B. Cross, G. H. Whitam, J. Chem. Soc., 1961, 1650.
146. J. R. Sheton, J. N. Henderson, J. Org. Chem., 26, 2185 (1961).
147. M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 24, 606 (1959).
148. J. K. Kochi, Tetrahedron, 18, 483 (1962).
149. G. Sosnowsky, J. Org. Chem., 25, 74 (1960).
150. S.-O. Lawesson, C. Berglund, S. Grönwall, Acta chem. scand., 15, 249 (1961).
151. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Angew. Chem., 73, 65 (1961).
152. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Ark. Kemi, 17, 475 (1961).
153. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Ark. Kemi, 17, 465 (1961).
154. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Ark. Kemi, 16, 287 (1960).
155. G. Sosnowsky, J. Org. Chem., 26, 281 (1961).
156. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Acta chem. scand., 15, 36 (1961).
157. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Ark. Kemi, 17, 485 (1961).
158. C. Walling, A. A. Zavitsos, J. Am. Chem. Soc., 85, 2084 (1963).
159. A. L. Beckwith, G. W. Evans, Proc. Chem. Soc., 1962, 63.
160. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 83, 3162 (1961).
161. J. K. Kochi, H. E. Mains, J. Org. Chem., 30, 1862 (1965).
162. G. Sosnowsky, S.-O. Lawesson, Angew. Chem., 76, 218 (1964).
163. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 84, 2785 (1962).
164. D. Z. Denney, A. Appelbaum, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 84, 4969 (1962).
165. G. Sosnowsky, Tetrahedron, 13, 241 (1957).
166. Пат. США 3121705 (1964).
167. G. Sosnowsky, Tetrahedron, 18, 15 (1962).
168. G. Sosnowsky, Tetrahedron, 18, 903 (1962).
169. G. Sosnowsky, Tetrahedron, 21, 871 (1965).
170. S.-O. Lawesson, M. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 (1959).
171. D. B. Denney, M. Feig, J. Am. Chem. Soc., 81, 225 (1959).
172. J. F. Edward, S. A. Samod, Pakistan J. Sci. Industr. Res., 7, 200 (1964).
173. S.-O. Lawesson, T. Busch, C. Berglund, Acta chem. scand., 15, 260 (1961).
174. L. Horner, W. Jurgeleit, Ann., 591, 138 (1955).
175. G. Sosnowsky, J. Org. Chem., 28, 2934 (1963).
176. T. Manly, Ind. Chem., 32, № 377, 271 (1956).
177. Проспект фирмы Noury and van der Lande, NV.
178. Проспект фирмы Laporte Chemicals Ltd.
179. Проспект фирмы Novadel Ltd.
180. Проспект фирмы Nippon Oils and Fats Co., Ltd.
181. Проспект фирмы Lucidol Buffalo and Ternal.
182. Пат. США 2750421 (1956).
183. F. Straig, W. E. Bissinger et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 1254 (1950).
184. Пат. США 2374789 (1945).
185. A. G. Davies, K. J. Hunter, J. Chem. Soc., 1953, 1808.
186. P. D. Bartlett, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 84, 3269 (1962).
187. Chem. Week, 94, № 10, 64 (1964).
188. Пат. США 3117116 (1964).
189. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, ЖОХ, 33, 3989, 3993 (1963).
190. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, ЖОХ, 33, 131 (1963).
191. W. A. Strong, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. a. Developm., 3, № 4, 264 (1964).
192. В. С. Этлис, Н. Н. Трофимов, Г. А. Разуваев, Ж. орг. хим., 2, 973 (1966).
193. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2459 (1966).
194. M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., 83, 2869 (1961).
195. S. G. Cohen, D. B. Sparrow, J. Am. Chem. Soc., 72, 611 (1950).
196. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, ЖОХ, 30, 2387 (1960).
197. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Сборник научных работ Института физико-органической химии АН БССР, вып. 8, 1960, стр. 51.
198. Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 31, 3132 (1961).
199. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Г. Г. Петухов, ДАН СССР, 136, 628 (1961).
200. W. A. Strong, Ind. Eng. Chem., 56, № 11, 33 (1964).
201. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, С. Г. Башкиров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1256 (1964).
202. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Д. М. Яновский, ДАН СССР, 161, 614 (1965).
203. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Д. М. Яновский, Ж. орг. химии, 1, 274 (1965).
204. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Михатова, Д. М. Яновский, Ж. орг. хим., 1, 79 (1965).
205. J. C. Crapo, J. Org. Chem., 31, 3615 (1966).
206. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 773.
207. Н. А. Карташова, Канд. дисс. Горьковский гос. ун-т, 1966.
208. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, Ж. орг. хим., 1, 1927 (1965).
209. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 242.
210. Р. Kovacic, M. E. Kurz, Chem. Comm., 1966, 321.
211. Р. Kovacic, M. E. Kurz, J. Am. Chem. Soc., 88, 2058 (1966).

213. Р. Ковачиц, S. T. Moseness, J. Am. Chem. Soc., 87, 1566 (1965).
214. Г. А. Разуваев, Н. А. Додонов, В. С. Этлис, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 126.
215. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, В. Н. Моргачев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 430.
216. V. A. Dodonov, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2459.
217. В. А. Додоков, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1965.
218. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Т. И. Старостина, Ж. орг. хим., 2, 857 (1966).
219. D. F. Doehner, O. L. Magelli, Modern Plastics, 36, № 2, 142 (1959).
220. L. Magelli, S. D. Stengel, D. F. Doehner, Modern Plastics, 36, № 7, 135 (1959).
221. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, ЖОХ, 34, 2093 (1964).
222. H. Wiscand, H. van Noy, K. Wölner, Ann., 446, 31 (1926).
223. H. C. McNaught, O. Tuckett, J. Org. Chem., 19, 569, 1003 (1951); 24, 336 (1959).
224. З. Кулики, Л. М. Терман, В. Ф. Цезалов, В. Я. Шляпников, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 253.
225. Л. М. Терман, Усп. хим., 34, 431 (1965).
226. Р. Ковачиц, М. Е. Кунз, J. Am. Chem. Soc., 87, 4811 (1965).
227. Англ. пат. 870584 (1959).
228. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Додонов, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 2, стр. 193, 1960.
229. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Додонов, Высокомолекуляр. соед., 3, 1349 (1961).
230. И. В. Рабирович, В. Н. Тельнов, Л. М. Терман, А. С. Кириллов, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 143, 113 (1962).
231. C. Rüchardt, R. Koenig, Chem. Ber., 95, 113 (1962).
232. C. Rüchardt, R. Koenig, Chem. Ber., 95, 113 (1962); Усп. хим., 37, 1402 (1968).
233. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. И. Кириллов, Н. М. Самарина, Высокомолекуляр. соед., 3, 1176 (1961).
234. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, Ж. орг. хим., 2, 1372 (1966).
235. Англ. пат. 1072296 (1967).
236. L. B. Gortler, M. D. Saltz, J. Org. Chem., 31, 3821 (1966).
237. L. B. Gortler, L. B. Gortler et al., J. Org. Chem., 31, 2678 (1966).
238. Пат. США 3062236 (1963).
239. Пат. США 32, 4422 (1966).
240. Пат. США 3247738 (1967).
241. M. Schütz, R. Berlin, Angew. Chem., 79, 940 (1967).
242. R. C. Neuman, V. J. Behar, J. Am. Chem. Soc., 89, 4549 (1967).
243. L. A. Singer, N. R. Kung, J. Am. Chem. Soc., 89, 5231 (1967).
244. M. M. Martin, E. B. Saunders, J. Am. Chem. Soc., 89, 3777 (1967).
245. J. P. Lohard, S. D. Chodoff, R. W. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 90, 5266 (1968).
246. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, В. С. Этлис, Г. В. Бровкина, ДАН СССР, 183, 1346 (1968).
247. R. C. Fort, R. E. Franklin, J. Am. Chem. Soc., 90, 5267 (1968).
248. Г. А. Разуваев, Т. И. Старостина, В. А. Додоков, А. А. Колубов, Ж. орг. хим., 4, 1030 (1968).
249. C. Weill, J. C. Azar, J. Org. Chem., 33, 3388 (1968).
250. И. З. Паладя, В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, Л. И. Мамур, Ж. орг. хим., 5, 1021 (1969).
251. В. С. Этлис, В. Р. Лихтеров, В. А. Фомин, Ж. орг. хим., 6, 459 (1970); авт. свид. СССР 267628 (1970); Вулк. изобр., № 13 (1970).
252. И. Н. Трофимов, Е. П. Бешенкова, В. С. Этлис, Ж. орг. хим., 6, 402 (1970).
253. J. K. Kochi, A. Bemis, Tetrahedron, 24, 5099 (1968).
254. В. С. Этлис, Н. Н. Трофимов, Ж. орг. хим., 5, 1024 (1969).
255. C. Rüchardt, G. Hempel, Chem. Ber., 101, 3957 (1968).
256. T. Koenig, R. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 91, 2569, 2575 (1969).
257. D. E. van Sickle, J. Org. Chem., 34, 3446 (1969).
258. W. Adam et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 2109 (1969).
259. W. Adam et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 2111 (1969).
260. E. Hedaya, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 89, 1661, 5314 (1967).
261. T. Koenig, R. Gruthoff, J. Am. Chem. Soc., 91, 2562 (1969).
262. T. Koenig, R. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 89, 2948 (1967).
263. И. З. Паладя, В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, Ж. орг. хим., 3, 1739 (1967).
264. С. Г. Еригова, А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, ЖОХ, 36, 2416 (1968).
265. W. G. Schindler, R. E. Pincock, J. Org. Chem., 35, 1789 (1970).
266. Яп. пат. 18604 (1967); С. А., 88, 9534 (1968).
267. Ю. А. Ольдекко, К. Д. Мисейчук, Изв. АН СССР, Сер. хим., наук, № 1, 120 (1967).
268. Пат. 3331117 (1967).
269. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Билина, Ж. И. Булойчик, Ж. орг. хим., 4, 429 (1968).
270. Пат. США 3117166 (1964); С. А., 60, 1594 (1964).
271. Пат. США 3108423 (1968).
272. В. И. Антоновский, О. К. Ляшенко, Ж. орг. хим. (в печати).
273. R. C. Neuman, J. V. Behar, Tetrahedron Letters, 1968, 3281.
274. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, В. А. Осенко, ЖОХ, 38, 463 (1968).
275. В. И. Моска, Т. И. Юрженко, Ж. орг. хим., 5, 458 (1969).
276. В. И. Галибей, С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Укр. хим. ж., 33, 191 (1967).
277. V. S. Karpovitzky, Chim. ind., 98, 1105 (1967).
278. G. Sosnovsky, D. J. Rawlinson, J. Org. Chem., 34, 3402 (1969).
279. W. Adam, R. J. Ramirez, Shih-Chuan Tsai, J. Am. Chem. Soc., 91, 1254 (1969).
280. М. Е. Кунз, Р. Ковачиц, J. Org. Chem., 33, 1950 (1968); J. Am. Chem. Soc., 89, 4960 (1967).
281. W. H. Simpson, J. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., 90, 4093 (1968).
282. J. K. Kochi, P. J. Krusic, J. Am. Chem. Soc., 91, 3940 (1969).
283. H. Fischer, H. Heiler, Z. Naturf., 23A, 1763 (1968).
284. R. L. Talbot, J. Org. Chem., 33, 2095 (1968).
285. Пат. ФРГ 1950536 (1970).
286. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисова, С. С. Иванчев, Т. Г. Поддильная, Высокомолекуляр. соед., 11Б, 761 (1969).
287. J. C. Salvert, J. N. Pitts Jr., Photochemistry, N.Y., 1966, p. 427.
288. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 92, 5175 (1970).
289. T. Koenig, J. Huntington, R. Gruthoff, J. Am. Chem. Soc., 92, 5413 (1970).
290. W. A. Pryor, K. Smith, Intra-Sci. Chem. Rep., 3, № 4, 255 (1969).
291. W. A. Pryor, K. Smith, J. Am. Chem. Soc., 92, 5403 (1970).
292. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, J. Org. Chem., 35, 1223 (1970).
293. В. А. Яблоков, С. А. Петрова, В. А. Шутунов, Кинетика и катализ, 11, 1054 (1970).
294. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, И. З. Паладя, В. А. Пучин, Кинетика и катализ, 11, 1571 (1970).
295. В. И. Галибей, Т. А. Толмачева, С. С. Иванчев, Ж. орг. хим., 6, 1635 (1970).
296. Пат. США 3458557 (1969).
297. С. Г. Еригова, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1969.

298. H. Haubenstock, J. Org. Chem., **33**, 3647 (1968).
299. Яп. пат. 20737 (1969); С. А., **71**, 123928 (1969).
300. Франц. пат. 1565573 (1969).
301. В. А. Пучин, Докт. дисс., Одесский гос. ун-т, 1969.
302. Пат. США 3427341 (1969).
303. Франц. пат. 1550967 (1968).
304. Пат. США 3377373 (1968).
305. J. C. Sgano, E. K. Fleming, W. A. Keim, Ind. Eng. Chem., Product Res. Developm., **8**, 93 (1969).
306. О. Н. Романцова, Канд. дисс., Ленинградский технол. ин-т, 1970.
307. Т. И. Старостина, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1970.
308. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, В. А. Пучин, Л. М. Апарович, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления» под ред. Н. М. Эмануэля и др., изд. «Химия», 1969, стр. 61.
309. Т. И. Юрженко, В. А. Федорова, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 71.
310. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., изд. «Химия», 1969, стр. 202.
311. В. А. Пучин, В. А. Осецкая, Т. И. Юрженко, Л. П. Мамчур, Ж. орг. хим., **3**, 1168 (1967).
312. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., изд. «Химия», 1969, стр. 208.
313. C. Rüchardt, H. Bosk, Chem. Ber., **100**, 654 (1967).
314. Н. Minato, H. Matsuzaki, K. Miwa, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 249 (1968).
315. C. Rüchardt, H. I. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber., **102**, 3525 (1969).
316. Polymerisation Initiators, Polymerisation Accelerators, Auxiliaries (Product List), Elektrochemische Werke, München.
317. Luperox-70, Product Bulletin 6.102E, Wallace and Tiernan Chemie GMBH, Günzburg-Donau.
318. Butyl Peracetate 50%, Wallace and Tiernan Chemie GMBH, Günzburg-Donau (проспект).
319. T-Butyl Perbenzoate, Product Bulletin 6.401-E, Wallace and Tiernan Chemie GMBH, Günzburg-Donau.
320. Trigonox CM-50, Noury and Van Der Lande, NY (проспект).
321. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, в сб. «Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов», вып. 2, Тамбов, 1969, стр. 657.
322. K. Sogrow, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5461 (1965).
323. Di-isopropyl Peroxy Dicarboxate, Noury and Van Der Lande, NY (проспект).
324. Development Product Bulletin D-229, Wallace and Tiernan Chemie GMBH, Günzburg.
325. Англ. пат. 1138643 (1969).
326. Н. А. Карташова, Ж. орг. хим., **6**, 262 (1970).
327. Голланд. пат. 6700636 (1967); С. А., **68**, 2634 (1968).
328. Пат. ФРГ, 1975956 (1970).
329. Венгер. пат. 153373 (1967).
330. В. А. Пучин, Л. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, Высокомол. соед., **9Б**, 828 (1967).
331. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомол. соед., **9Б**, 831 (1967).
332. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомол. соед., **10Б**, 530 (1968).
333. В. А. Пучин, Л. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, А. В. Круть, Высокомол. соед., **12А**, 235 (1970).
334. Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Л. С. Чуйко, Р. И. Влязло, А. А. Киричек, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 477.
335. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 238.
336. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, М. С. Британ, в сб. «Успехи химии перекисных соединений и автоокисления», под ред. Н. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 484.
337. L. G. S. Broker, A. C. Craig, D. W. Haseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lindon, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443 (1965).
338. P. E. Pincok, T. E. Klovsky, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2072, 4100 (1965).
339. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Angew. Chem., **74**, 251 (1962).
340. S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **83**, 618 (1961).
341. R. A. Sreen, N. P. Matheny, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3905, 5503 (1964).
342. H. Kwart, R. T. Keen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 943 (1959).
343. K. Neison, S. Winstein, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3747 (1955).
344. E. Hedaya, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1962**, 563.
345. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. хим. ж., **29**, 1282 (1963).
346. H. Kiefer, T. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6667 (1967).
347. R. Hiatt, T. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3766 (1965).
348. F. E. Herkes, J. Friedman, P. D. Bartlett, Intern. J. Chem. Kinetics, **1**, 193 (1969).
349. R. C. Neuman, J. V. Behar, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6024 (1969).
350. R. F. Hudson, in «Structure and Mechanism in Organo-Phosphorous Chemistry», Academic Press, N.Y., 1965, p. 170.
351. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, З. И. Булойчик, Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, № 3, 94 (1969).

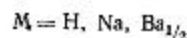
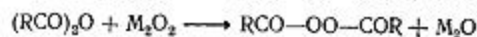
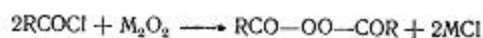
Глава 5

Диацилперекиси

Диацилперекиси — соединения общей формулы RCO—OO—COR' , где R и R' — одинаковые или различные органические радикалы. Первыми из синтезированных органических перекисей были именно диацилперекиси¹⁻⁴, и их получение и реакции, особенно процессы с участием образующихся при их распаде радикалов, были предметом многих исследований⁵⁻⁹ (см. также обзорные работы, указанные в предисловии).

1. Методы получения

Ацилирование перекиси водорода и ее солей. Синтезы первых диацилперекисей были осуществлены с использованием в качестве источника перекисной группы перекиси бария, которая ацилировалась галоидангидридами и ангидридами кислот^{1-3, 10, 11}. Впоследствии в основном применяли перекись натрия:

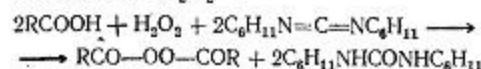


Применение органических растворителей обеспечивает большую однородность смеси и снижает гидролиз ангидридов и перекисей. В некоторых синтезах ацилхлорид вводили в реакционную смесь в виде раствора в ацетоне¹²⁻¹⁴. Перекись водорода переводить в органическую фазу лучше при использовании простых эфиров^{15, 16}; коэффициент распределения H_2O_2 между ними и водой является наибольшим из числа изученных растворителей¹⁷. Наряду с эфирами применяют хлороформ¹⁵, углеводороды¹⁸ и другие соединения. В качестве нейтрализующего агента наряду со щелочами применяют бикарбонат натрия¹¹ и пиридин¹⁵, в присутствии последних двух соединений гидролиз исходных ацилхлоридов и получающихся перекисей идет в меньшей степени. При действии перекиси водорода на галоидангидриды двухосновных кислот образуются полидиацилпере-

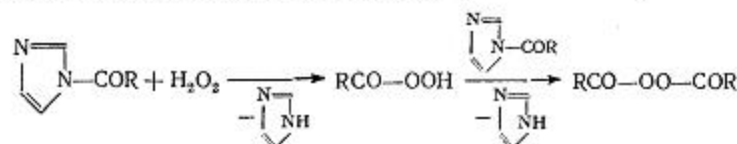
киси¹⁸⁻²⁴. Проведение синтезов в разбавленных растворах позволяет из хлорангидридов алифатических двухосновных кислот получить наряду с поли- и диперекиси²⁵ с выходом 4—9%, а в случае хлорангидрида фталевой кислоты — циклическую моноперекись²⁶.

В безводных растворах можно синтезировать диацилперекиси из галоидангидрида, используя комплекс перекиси водорода с мочевиной или с дициклогексиламином²⁷⁻²⁹. Этим методом можно получить такие перекиси, которые в водных средах не были выделены, например диацилперекисное производное стильбена²⁹.

Применяя N,N'-дициклогексилкарбодимид и другие карбодимиды, можно ацилировать перекись водорода в неводной среде и в отсутствие основного агента: непосредственным взаимодействием органической кислоты и H_2O_2 ³⁰:



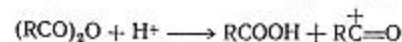
Ацилимидазолы ацилируют с высокими выходами перекись водорода уже при комнатной температуре; присутствие воды здесь не снижает существенно выход диацилперекиси, поскольку H_2O_2 намного более нуклеофильна, чем вода³¹.



Реакцию можно проводить, исходя из свободной карбоновой кислоты и N,N'-карбонилдиимидазола без выделения промежуточного имидазолида.

Ацилирование перекисей. Использование вместо H_2O_2 перекисей позволяет получать не только симметричные, но и несимметричные диацилперекиси. Реакцию перекислоты с ацилхлоридом осуществляют, смешивая их в присутствии холодной щелочи^{12, 14, 32} или пиридина^{15, 33}.

Можно ацилировать перекислоты и с помощью ангидридов органических карбоновых кислот³⁴. Реакция катализируется минеральными кислотами. При этом из моноперпроизводных двухосновных кислот образуются диацилперекиси со свободной карбоксильной группой, т. е. в первую очередь осуществляется ацилирование перекислотной группы, а не карбоксильной. Авторы считают, что реакция идет через стадию образования иона ацилия, из ангидрида и иона водорода, который затем и ацилирует перекислоту:



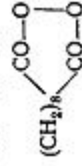
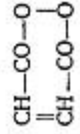
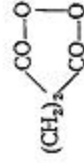
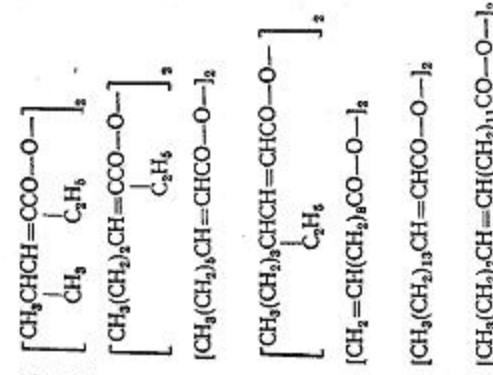
Перекислоты одноосновных кислот и дипероксипроизводные ди-карбоновых кислот легко реагируют с уксусным ангидридом в при-

Таблица 5.1. Методы получения и характеристики диацилперекисей

Симметричные диацилперекиси расположены в таблице в общем порядке возрастания старшинства радикала в ацильном остатке; несимметричные—по старшему из двух ацильных различных радикалов. Перекиси циклического строения расположены в конце каждого данного раздела

Диацилперекиси	Исходные реагенты	Выход ди- ацилперекиси, %	Т. пл. диацил- перекиси, °C	Литература
Симметричные диацилмоноперекиси				
<i>Алифатические</i>				
$(\text{FCO}-\text{O}-)_2$	$\text{CO}, \text{F}_2, \text{O}_2$	90	-43,2	59
$(\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-)_2$	Уксусный ангидрид, $\text{BaO}_2, (\text{C}_2\text{O}_5)_2\text{O}$	57	—	399
		61	—	2, 64-66
	Ацетилхлорид, H_2O_2	76	—	10
	Ацетилхлорид, Na_2O_2 , ацетат натрия	—	30	67-69
	Уксусный ангидрид, H_2O_2	—	—	62
		—	30 (т. кип. 63 °C при 21 мм рт. ст.)	11, 39
	Уксусный ангидрид, $\text{Na}_2\text{O}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	78	—	12, 65, 66, 70, 339
		31	—	64
		43	—	71
	Аддукт диацетила с $\text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	16-18	—	57
<i>Ароматические</i>				
$(\text{CF}_3\text{CO}-\text{O}-)_2$	Трифторуксусный ангидрид, $\text{BaO}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	58,5	—	61
$(\text{CH}_2\text{ClCO}-\text{O}-)_2$	Хлорангидрид, Na_2O_2	—	—	63
	Хлорангидрид, H_2O_2 , ацетат натрия или пиридин	—	36,0	60
$(\text{CCl}_3\text{CO}-\text{O}-)_2$	Трихлорангидрид, H_2O_2 , ацетат натрия	—	—	60, 61
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-)_2$	Пропионовый ангидрид, $\text{BaO}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	84	—	10
	Пропионовый ангидрид, $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$	90-95	—	75
$[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	β -Аллилоксипропионилхлорид, $\text{Na}_2\text{O}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	111
$(\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CO}-\text{O}-)_2$	β -Трифтор- α -дихлорпропионилхлорид, $\text{Na}_2\text{O}_2, \text{NaCl}$	50-65	—	74
$(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}-\text{O}-)_2$	α, α -Дихлорпропионилхлорид, Na_2O_2	55	20-22	435
$(\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CO}-\text{O}-)_2$	α, α, β -Трихлорпропионилхлорид, Na_2O_2	58	23-25	435
$(\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-)_2$	β -Бромпропионилхлорид, Na_2O_2	60	32-33	435
$[\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	β -Йодпропионилхлорид, H_2O_2 , пиридин	25	—	73
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	n -Бутилхлорид, $\text{Na}_2\text{O}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	65	—	83, 84
$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	Янтарный ангидрид, H_2O_2	64	128 (с разл.)	82
		40	127-128	35
$[\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	Хлорангидрид монометилового эфира янтарной кислоты, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	77	77 (разл.)	102, 103
$[\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	β, γ -Дибромбутирилхлорид, Na_2O_2	—	76-78,0	11
$[\text{NO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	γ, γ, γ -Тринитробутирилхлорид, Na_2O_2	85	111-115	426
	γ, γ, γ -Тринитробутирилхлорид, H_2O_2	85	114-115	79
$[\text{F}(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	$\text{K}(\text{NO}_3)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOK}, \text{F}_2$	67	89,5	412
$[\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	γ -Хлор- γ, γ -динитробутирилхлорид, Na_2O_2	59	83-85	426

Дициперенсы	Исходные реагенты	Выход дициперен-кисл., %	Т. пл. Дициперен-кисл., °С	Литература
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-\text{O}-]_2$	Миристилхлорид, H_2O_2 , пиридин, хлороформ	65	—	15
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-\text{O}-]_2$	Миристилхлорид, H_2O_2 , пиридин, хлороформ, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	90	—	15
	Пальмитилхлорид, Na_2O_2 , петролейный эфир	33	67—68	71
	Пальмитилхлорид, H_2O_2 , NaOH , хлороформ	77	—	15
	Пальмитиновая кислота, H_2O_2 , дициперен-сукцинат	75	70,5—71,5	30
	N-Пальмитилимидазол, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, тетрагидрофуран	67	70,5—71	31
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-\text{O}-]_2$	Стеарилхлорид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	63—64	71
$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{O}-]_2$	Стеарилхлорид, H_2O_2 , KOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	95	76—77	16
	Крононовый ангидрид, $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—	41,0	80
	Крононовый ангидрид, H_2O_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, лиг-роин	47	41,0	10
$[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	Аллилалетилхлорид, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	100
$[\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}-\text{O}-]_2$	Хлорангидрид гексациен-2,4-овой-1 кислоты, Na_2O_2	—	113—114	11
$[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}-]_2$	Хлорангидрид гептен-6-овой-1 кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	110

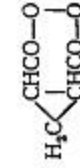


Хлорангидрид 4-метил-2-этилпентен-2-овой-1 кислоты, H_2O_2 , NaOH , гептан	53	—	139
Хлорангидрид 2-этилгексен-2-овой-1 кислоты, H_2O_2 , NaOH , гептан	73	—	139
Хлорангидрид нонен-2-овой-1 кислоты, H_2O_2 , NaOH , гептан	87	—	139
Хлорангидрид 4-этилпентен-2-овой-1 кислоты, H_2O_2 , NaOH , гептан	88	—	139
Хлорангидрид ундецен-10-овой-1 кислоты, Na_2O_2	—	23—24	11
Хлорангидрид гепталецен-2-овой-1 кислоты, Na_2O_2 , петролейный эфир	—	45	71
Хлорангидрид эруковой кислоты, Na_2O_2 , петролейный эфир	—	30	71
Сукцинилхлорид, Na_2O_2	—	—	62
Янтарный ангидрид, 6,7%-ная H_2O_2 , ацетат натрия	80	—	423
Фумарилхлорид, Na_2O_2	—	—	62
Себацилхлорид, Na_2O_2 , Na_2HPO_4 , CHCl_3	4—6	19—21	25

Дициклоперекись	Исходные реагенты	Выход дициклоперекиси, %	Т. пл. дициклоперекиси, °C	Литература
$\begin{array}{c} \text{N}\equiv\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_2 \quad (\text{CH}_2)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-O-O-CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{CN}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{щелочь} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}\equiv\text{N} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	—	—	422
$\begin{array}{c} \text{CO-O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_2)_{10} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-O} \end{array}$	Дихлорангидрид декан-1,10-дикарбоновой кислоты, Na_2O_2 , Na_2HPO_4 , CHCl_3	5—6	32—35	25
$\begin{array}{c} \text{CO-O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CO}_2)_{12} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-O} \end{array}$	Дихлорангидрид додекан-1,12-дикарбоновой кислоты, Na_2O_2 , Na_2HPO_4 , CHCl_3	7—9	43—46	25
<i>Алициклические</i>				
$[(\text{CH}_2)_2-\text{CHCO-O-}]_3$	Хлорангидрид циклопропанкарбоновой кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	83	79,2—80,0	81
$[(\text{CH}_2)_3-\text{CHCH}_2\text{CO-O-}]_3$	Циклопропилацетилаксид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	79,5	391
$[(\text{CH}_2)_3-\text{CHCO-O-}]_3$	Циклопропилацетилаксид, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	84	—	81, 101
$[(\text{CH}_2)_3-\text{CHCO-O-}]_3$	Хлорангидрид циклобутанкарбоновой кислоты, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	5	100
$[(\text{CH}_2)_4-\text{CHCO-O-}]_3$	Хлорангидрид циклопентанкарбоновой кислоты, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	100
$[(\text{CH}_2)_4-\text{CHCO-O-}]_3$	Хлорангидрид циклопентанкарбоновой кислоты, H_2O_2 , пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	80,0—80,5	100

$[\text{Cyclopentadiene}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CO-O-}]_3$	Хлорангидрид хаульмугровой кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	50—55	77
$[\text{Cycloheptatriene}-(\text{CH}_2)_{18}\text{CO-O-}]_3$	Хлорангидрид триглицерид-1-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	71	294—296 (разл.)	143
$[\text{Cyclohexadiene}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CO-O-}]_3$	Хлорангидрид апокамфан-1-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	144
$[\text{Cyclohexadiene}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CO-O-}]_3$	Капроновый ангидрид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	28—37	142 (взрыв.)	98
$[\text{Cyclohexadiene}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CO-O-}]_3$	Хлорангидрид монометилового эфира камфорной кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	35	102	145
$[(\text{CH}_2)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CO-O-}]_3$	цис-4-(трет-Бутил)-циклогексилкарбонилхлорид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	55	74—75	152
$[(\text{CH}_2)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CO-O-}]_3$	транс-4-(трет-Бутил)-циклогексилкарбонилхлорид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	60	89	152

Дициалперекись	Исходные реагенты	Выход дициалперекиси, %	Т. пл. дициалперекиси, °С	Литература
$[(CH_3)_3C \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \cdot \text{CO-O-}]_2$	<i>транс</i> -4-(<i>трет</i> -Бутил)-циклогексилкарбонилхлорид, H_2O_2 , NaOH, $(C_2H_5)_2O$	—	—	153
$(CH_3COO \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} CO-O-CH_3)_2$	<i>транс</i> -4-(<i>трет</i> -Бутил)-циклогексанкарбоновая кислота, пербензойная кислота, дициклогексилкарбодимид	40	81	30
	<i>транс</i> -4-(<i>трет</i> -Бутил)-циклогексанкарбоновая кислота, H_2O_2 , дициклогексилкарбодимид	75	89—90	30
	цис-γ-(<i>n</i> -ацетоксидициклогексил)-бутирилхлорид, Na_2O_2 , петролейный эфир	88	—	154
		—	111 (разл.)	163
		—	133 (разл.)	163



Хлорангидрид цис-циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты, Na_2O_2 , бензол

Арилсодержащие

Бензоилхлорид, BaO_2	—	100 (разл.)	2
Бензоилхлорид, BaO_2 , бензол	73	106—108	123
Бензоилхлорид, Na_2O_2 , ацетон	71	—	12
Бензоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	—	106—108	116
Бензоилхлорид, H_2O_2 , NH_4HCO_3	95	—	430
Бензоилхлорид, H_2O_2 , NaOH	70	103,5	23
	98,5	—	127, 128
Бензоилхлорид, комплекс H_2O_2 —мочевина, пиридин, $(C_2H_5)_2O$	62	104—106 (разл.)	29
Бензоилхлорид, H_2O_2 , дициклогексилламин, $(C_2H_5)_2O$	21	105—106 (разл.)	29
Бензойный ангидрид, Na_2O_2 , бензол	87	107—108	123
Бензойный ангидрид, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	25	—	11
Бензальдегид, бензоилхлорид, воздух, $KHCO_3$, бензол	83,1	105	54, 124, 129
Бензойная кислота, H_2O_2 , дициклогексилкарбодимид	90	105—106	30
Бензойная кислота, H_2O_2 , карбонилдипиридил, $(C_2H_5)_2O$, тетрагидрофуран	84	104	31

Дицилперекись	Исходные реагенты	Выход дицилперекиси, %	Т. пл. дицилперекиси, °С	Литература
$(C_6H_5CO-O-)_2$	Пербисульфатная кислота, дициклогексилкарбодидимид	80	105—105,5	30
$(C_6H_5CO-O-)_2$	N-Бензоилимидазол, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$, тетрагидрофуран	88	104—105	31
$(C_6H_5CO-O-)_2$	Дибензол, триэтилфосфит, CH_2Cl_2 , CH_3OH , O_3	44	—	57
$(C_6H_5CO-O-)_2$	^{14}C -Бензоилхлорид (метка в кольце); H_2O_2 , NaOH, бензол, олеиновая кислота	—	—	130
$(C_6H_5CO-O-)_2$	^{14}H -Бензоилхлорид, Na_2O_2 , ацетон	71	—	131
$(C_6H_5CO-O-)_2$	^{18}O -Бензоилхлорид, H_2O_2 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$	61	109,5—110,5	132
$(o-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	o-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	80	11
$(m-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	o-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	71	85—86	116
$(p-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	m-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	67	82—83	116
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	m-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	62	82,5—83,5	18
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	129 (разл.)	122
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 или H_2O_2	96	127—128	63
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	—	—	121
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	89	126—127	114

$(n-CH_3OCO-OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	62	123 (разл.)	176
$(n-C_2H_5OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	127	77
$(o-CH_3COOC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, H_2O_2 , пиридин, ацетон	—	128	138
$(n-CH_3CO-OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Метоксibenзоилхлорид, H_2O_2 , дициклогексилкарбодидимид	80	124,5—125	30
$(n-C_2H_5OC_6H_4CO-O-)_2$	n-(Метилкарбонат)-бензоилхлорид, H_2O_2 , $NaHCO_3$	—	154	11
$(n-C_2H_5OC_6H_4CO-O-)_2$	n-Этоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	132—133	11
$(o-CH_3COOC_6H_4CO-O-)_2$	Хлорангидрид O-ацетилсалициловой кислоты, H_2O_2 , пиридин, ацетон	20	—	13
$(n-CH_3CO-OC_6H_4CO-O-)_2$	Хлорангидрид n-ацетоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	120—122	11
$[2,3-(CH_3O)_2C_6H_3CO-O-]_2$	2,3-Диметоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	97	11
$[3,4-(CH_3O)_2C_6H_3CO-O-]_2$	3,4-Диметоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	119—120	11
$[n-CH_3(CH_2)_4O-C_6H_4CO-O-]_2$	n-Октилоксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	61	11
$(o-C_6H_5OC_6H_4CO-O-)_2$	o-Феноксibenзоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	88	66—67	116
$(o-C_6H_5CH_2OC_6H_4CO-O-)_2$	o-Бензилксibenзоилхлорид, Na_2O_2	—	102	11
$(o-FC_6H_4CO-O-)_2$	o-Фторбензоилхлорид, Na_2O_2	—	66—67	11
$(m-FC_6H_4CO-O-)_2$	m-Фторбензоилхлорид, Na_2O_2	—	87—88	11
$(n-FC_6H_4CO-O-)_2$	n-Фторбензоилхлорид, Na_2O_2	—	93	11

Продолжение табл. 5.1.

Диалкилреакция	Исходные реагенты	Выход ди- ацилгере- кса, %	Т. пл. диацил- перекиси, °C	Литература
$(C_6F_5CO-O-)_2$	Пентафторбензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	76	76—78	398
$(o-ClC_6H_4CO-O-)_2$	o-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	75	95	116
$(m-ClC_6H_4CO-O-)_2$	m-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	84	123	116
$(n-ClC_6H_4CO-O-)_2$	n-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	60	122—123 (разл.)	18
	n-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	71	140,0	116
	n-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	45	140—141 (разл.)	18
	n-Хлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , ацетон	—	142 (разл.)	115
	n-Хлорбензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	138,0	77
	n-Хлорбензойная кислота, H_2O_2 , карбонилди- имидазол, $(C_2H_5)_2O$, тетрагидрофуран	80	139,5—140	31
$(2,4-Cl_2C_6H_3CO-O-)_2$	N-(n-Хлорбензил)-имидазол, H_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$, тетрагидрофуран	85	139,5—140	31
$(2,3,4,5-Cl_4C_6HCO-O-)_2$	2,4-Дихлорбензонилхлорид, Na_2O_2 , ацетон	—	106	115
$(o-BrC_6H_4CO-O-)_2$	2,3,4,5-Тетрахлорбензонилхлорид, Na_2O_2	—	154	11
	o-Бромбензонилхлорид, Na_2O_2	—	108	11
	o-Бромбензонилхлорид, H_2O_2 , пиридин	50	—	60
$(m-BrC_6H_4CO-O-)_2$	m-Бромбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	55	131,0 (разл.)	18

$(m-BrC_6H_4CO-O-)_2$	m-Бромбензонилхлорид, H_2O_2 , пиридин	—	132,0 (разл.)	60
$(n-BrC_6H_4CO-O-)_2$	n-Бромбензонилхлорид, H_2O , Na_2O_2 , циклогексан	72	125,5—126	117
	n-Бромбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	73	144	114
	n-Бромбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	34	151—152	18
	n-Бромбензонилхлорид, Na_2O_2 , бензол	71	143,5 (разл.)	63
	n-Бромбензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	—	60
	n-Бромбензойная кислота, H_2O_2 , дициклогек- силкарбодимид	90	143 (разл.)	30
$(3,4,5-Br_3C_6H_2CO-O-)_2$	3,4,5-Трибромбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	40	116	114
$(o-IC_6H_4CO-O-)_2$	o-Иодбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	32	90 (со взрыв.)	118
$(m-IC_6H_4CO-O-)_2$	m-Иодбензонилхлорид, Na_2O_2	—	128	11
$(n-IC_6H_4CO-O-)_2$	n-Иодбензонилхлорид, Na_2O_2	—	157	11
$(o-NO_2C_6H_4CO-O-)_2$	o-Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	88,5	145,0	116
	o-Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH, $CHCl_3$	—	147 (взрыв.)	77
	m-Нитробензонилхлорид, Na_2O_2	90	137—138	63
	m-Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	90	136—137	114
	m-Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	39	137	116
	m-Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	38	137—138 (разл.)	18
	m-Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	134	77

Продолжение табл. 5.1.

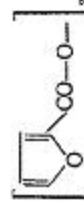
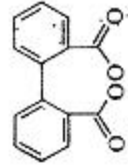
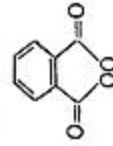
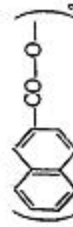
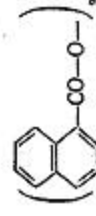
Диазилперекись	Исходные реагенты	Выход ди- азилперек- иси, %	Т. пл. диазил- перекиси, С	Литература
$(m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	<i>m</i> -Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH или пи- ридин	50	139	60
	Перекись бензоила, HNO_3	—	139	39
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, Na_2O_2	95	140—141	186, 120
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	90	158	121, 122
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	88	155	63
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	56	157—158	116
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, Na_2O_2 , бензол	86	155—156	114
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaOH	44	158	18
$[3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-O-}]_2$	N-(<i>p</i> -Нитробензонил)-имидазол, H_2O_2 , ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$, тетрагидрофуран	52	157 (со взрыв.)	123
	<i>p</i> -Нитробензойная кислота, H_2O_2 , дицикло- гексилкарбодимид	—	157	77
	<i>p</i> -Нитробензойная кислота, дициклогексил- карбодимид	87	154 (разл.)	31
	<i>p</i> -Нитробензонилхлорид, H_2O_2 , пиридин, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	85	154 (разл.)	30
	3,5-Динитробензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	70	155—156	30
		37	161—162	116

3,5-Динитробензонилхлорид, H_2O_2 , NaHCO_3	—	—	158	11
2-хлор-5-Нитробензонилхлорид, Na_2O_2	—	—	146	11
Фенилацетилхлорид, Na_2O_2	—	—	—	84
Фенилацетилхлорид, Na_2O_2 , ацетат натрия	—	—	41	62
Фенилацетилхлорид, H_2O , NaOH, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	23	—	—	77
Фенилацетилхлорид, H_2O_2 , пиридин, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	—	—	—	100
<i>o</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2	—	—	60	62
<i>o</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	78	—	54	11
<i>o</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	63	—	54,5—55	137
<i>m</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	57	—	52,5—53,5	116
<i>m</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	40	—	54	116
<i>p</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол	70	—	54—54,5	18
<i>p</i> -Метилбензонилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	57	—	136	116
N-(<i>p</i> -Метилбензонил)-имидазол, H_2O_2 , тетра- гидрофуран, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	91	—	136—137	18
Толуоловая кислота, H_2O_2 , карбонилдимети- лэс, тетрагидрофуран, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$	89	—	136,5 (разл.)	31
<i>p</i> -Формилбензонилхлорид, H_2O_2 , ацетон, NaHCO_3	—	—	136,5 (разл.)	31
			Взрыв при нагревании	403

Дикалкерексы	Исходные реагенты	Выход дикалкерекса, %	Т. пл. дикалкерекса, °C	Температура
$(o\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	Фталевый ангидрид, H_2O_2 , NaOH	—	156 (разл.)	19
$(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	o-Карбоксисбензоилхлорид, H_2O_2 , NaOH, бензол	—	58—59	19
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{COO} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{COO} \end{array} \right]_2$	o-Карбоксисбензоилхлорид, Na_2O_2 , бензол	46	117—118 (разл.)	150
$(n\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	n-Хлорметилбензоилхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	148,5	403
$(o\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	o-Цианбензоилхлорид, Na_2O_2 , толуол	35	178	116
$(m\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	m-Цианбензоилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	40	163—164	136
$(p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	p-Цианбензоилхлорид, Na_2O_2	—	165	11
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	p-Цианбензоилхлорид, Na_2O_2 , толуол или циклогексан	40	176	18
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	Хлорангидрид дигидрокориновой кислоты, H_2O_2 , NaOH	80	—	140
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO-O-})_2$	Хлорангидрид кориновой кислоты, Na_2O_2	—	—	140
	Хлорангидрид кориновой кислоты, Na_2O_2 , ацетон	68	127—130	71

$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO-O-})_2$	Хлорангидрид кориновой кислоты, H_2O_2 , NaOH, ацетон	70	133	14
$(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO-O-})_2$	Хлорангидрид кориновой кислоты, H_2O_2 , NaOH, CHCl_3	—	130	77
$(n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	Имидзолид кориновой кислоты, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, тетрагидрофуран	63	134	31
$[3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-O-}]_2$	Хлорангидрид n-метоксикориновой кислоты, Na_2O_2	—	93	11
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCO-O-})_2$	Хлорангидрид p-нитрокориновой кислоты, Na_2O_2	—	140	11
$[n\text{-(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CO-O-}]_2$	p-Этилбензоилхлорид, Na_2O_2	—	58—59	11
$[n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-}]_2$	3,5-Диметилбензоилхлорид, Na_2O_2	—	118—120	11
$[n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO-O-}]_2$	α-Метил-β-фенилпропионилхлорид, Na_2O_2 , пентан	—	—	142
$[n\text{-(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CO-O-}]_2$	n-Изопропилбензоилхлорид, Na_2O_2	—	98	11
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	β-Фенилвалерилхлорид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	33—34	151
$[n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO-O-}]_2$	δ-(n-Метоксифенил)-валерилхлорид, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	61—62,5	148
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	Хлорангидрид γ-бензилденмасляной кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	60	149
$[n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	Хлорангидрид γ-(n-метоксифенилден)-масляной кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	148
$[n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-}]_2$	Хлорангидрид γ-(n-фторбензилден)-масляной кислоты, Na_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	59—60	148

Диалкилперекись	Исходные реагенты	Выход диалкилперекиси, %	Т. пл. диалкилперекиси, °С	Литература
$[n-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_2CO-O-]_2$	Хлорангидрид γ -(<i>n</i> -хлорбензилден)-масляной кислоты, Na_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	—	93—95	148
$(n-CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CO-O-CH_3)_2$	Хлорангидрид <i>n</i> -(этор-бутил-1)-бензойной кислоты, Na_2O_2 , бензол	84	47,5—49,0	150
$[n-(CH_3)_3CC_4H_9CO-O-]_2$	<i>n</i> -(трет-Бутил)-бензилхлорид, Na_2O_2	—	142—143	11
$[n-CH_3C_6H_4CH=CH(CH_2)_2CO-O-]_2$	<i>n</i> -(трет-Бутил)-бензилхлорид, Na_2O_2 , циклогексан или толуол	10	144,5—145	18
$[C_6H_5(CH=CH)_2CO-O-]_2$	Хлорангидрид γ -(<i>n</i> -метилбензилден)-масляной кислоты, Na_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	—	93—93,5	148
$[C_6H_5(CH=CH)_2CO-O-]_2$	Хлорангидрид 5-фенилпентадиен-2,4-овой-1 кислоты, Na_2O_2	—	108—110	11
$[o-C_6H_4C_6H_4CO-O-]_2$	<i>o</i> -Фенилбензилхлорид, Na_2O_2 , толуол	—	101,5—102,5	137
$(n-C_4H_9C_6H_4CO-O-)_2$	<i>n</i> -Фенилбензилхлорид, H_2O_2 , КОН, ацетон	85	171 (разл.)	14
$[o-(C_6H_5CH_2)C_6H_4CO-O-]_2$	<i>o</i> -Бензилбензилхлорид, Na_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	53	72,5—73,0	137
$[n-(C_6H_5CH_2)C_6H_4CO-O-]_2$	<i>n</i> -Бензилбензилхлорид, Na_2O_2 , $(C_2H_5)_2O$	—	87—88	137
$[CH_3CO-O- \left[\text{бензеновое кольцо с } NO_2 \text{ в } o \text{-положении} \right]]_2$	Хлорангидрид 2'-метил-6'-нитродифенил-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , C_2H_5OH	80	137	165




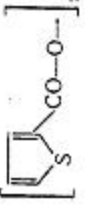

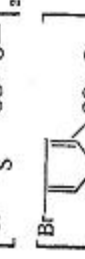
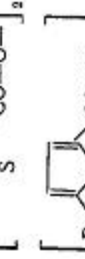
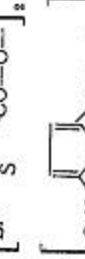
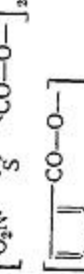

γ, γ, γ -Трифенилпропионилхлорид, Na_2O_2 , ацетон	62	133,5 (разл.)	166
α -Нафтолхлорид, Na_2O_2	—	98,2 (разл.)	122, 453
α -Нафтолхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	98	77
β -Нафтолхлорид, H_2O_2 , NaOH	—	140	77
β -Нафтолхлорид, Na_2O_2	—	138	453
Фталилхлорид, Na_2O_2 , ацетат натрия	—	—	23
Фталилхлорид, H_2O_2 , NaOH, $CHCl_3$	33	125 (разл.)	77
Фталилхлорид, H_2O_2 , NaOH, Na_3PO_4	24	125 (разл.)	77
Фталилхлорид, Na_2O_2 , $NaNH_2PO_4$, $CHCl_3$	55	126 (со взрыв.)	26
Фталилхлорид, H_2O_2 , Na_2CO_3 , $(C_2H_5)_2O$	28	126—127	78
Фталевый ангидрид, H_2O_2 , карбонилд	40	114,0 (разл.)	30
Алдрут фенантрениона и триметилфосфита, O_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH	62	70 (со взрыв.)	57

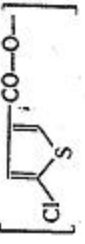
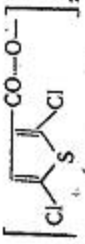
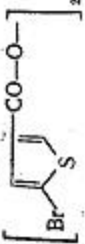

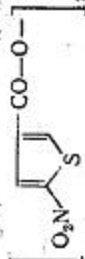
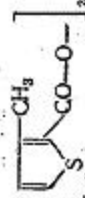
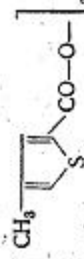

Гетероциклические

Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2

98

Продолжение табл. 5.1.

Дицилперекись	Исходные реагенты	Выход дицилперекиси, %	Т. пл. Дицилперекиси, °C	Литература
	α -Фурилакрилонхлорид, Na_2O_2	—	104 (разл.)	98
	Хлорангидрид тиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , толуол	40	100—101	96
	Хлорангидрид тиофен-2-карбоновой кислоты, H_2O_2 , пиридин	—	92—93	97
	Хлорангидрид 5-хлортиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , циклогексан	48	110	96
	Хлорангидрид 4-бромтиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , циклогексан	23	126	96
	Хлорангидрид 5-бромтиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , циклогексан	44	130	96
	Хлорангидрид 5-нитроттиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , бензол	34	120—122	96
	Хлорангидрид тиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , толуол	52	120	96

	Хлорангидрид 5-хлортиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2	48	72—73	95
	Хлорангидрид 2,5-дихлортиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2	70	92—93	95
	Хлорангидрид 5-бромтиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2	44	102—103	95
	Хлорангидрид 4,5-дибромтиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2	59	158—159 (разл.)	95
	Хлорангидрид 5-нитроттиофен-3-карбоновой кислоты, Na_2O_2	80	153—154	95
	Хлорангидрид 3-метилтиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2	35	92—93	95
	Хлорангидрид 4-метилтиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , толуол	54	113	96
	Хлорангидрид 5-метилтиофен-2-карбоновой кислоты, Na_2O_2 , толуол	35	104	96

Продолжение табл. 5.1.

Дициперкаты	Исходные реагенты	Выход дициперкисл., %	Т. пл. дициперкисл., °C	Литература
	Хлорангидрид 4-бром-5-этилтиофен-2-карбоновой кислоты, Na ₂ O ₂	82	98—102	95
	Хлорангидрид 2,5-диметилтиофен-3-карбоновой кислоты, Na ₂ O ₂	82	—	95
	Хлорангидрид 5-(4-метил-бутил)-тиофен-2-карбоновой кислоты, Na ₂ O ₂ , циклогексан	24	93	96
	Хлорангидрид 5-фенилтиофен-2-карбоновой кислоты, Na ₂ O ₂	80	81 (разл.)	95
	Хлорангидрид 5-метил-1-фенилдиципро-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты, H ₂ O ₂ , NaOH, CH ₂ Cl ₂	70	167 (разл.)	108
	Никотинилхлорид, Na ₂ O ₂ , (C ₂ H ₅) ₂ O	24	88—89	109
	Никотинилхлорид, H ₂ O ₂ , пиридин, (C ₂ H ₅) ₂ O	15—20	92	108
	3,4-Метилendioксибензилхлорид, Na ₂ O ₂	—	131	11

Несимметричные дицилмоноперекиси

Алифатические

CH ₃ (CH ₂) ₂ CO—OO—COCH ₃	Масляный альдегид, уксусный ангидрид, O ₂ , ацетат натрия; на свету	81	(т. кип. 37,0—37,5 °C при 2 мм рт.ст.; d ₄ ²⁰ 1,0610; n _D ²⁰ 1,4123)	45
HOOC(CH ₂) ₂ CO—OO—COCH ₃	Моноперантарная кислота, уксусный ангидрид, КОН	98	—	35
HOOC(CH ₂) ₂ CO—OO—COC ₂ H ₅	Моноперантарная кислота, уксусный ангидрид, H ₂ SO ₄	80	84	34
HOOC(CH ₂) ₂ CO—OO—CO(CH ₂) ₂ CH ₃	Моноперантарная кислота, пропионовый ангидрид, H ₂ SO ₄	80	51,0	34
(CH ₃) ₂ CHCO—OO—COCH ₃	Моноперантарная кислота, масляный ангидрид, H ₂ SO ₄	80	71,0	34
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO—OO—COCH ₃	Хлорангидрид изомасляной кислоты, перуксусная кислота, Na ₂ CO ₃	42	—	434
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO—OO—COCH ₂ CH ₃	Изовалерилхлорид, перуксусная кислота, Na ₂ CO ₃	67	—	434
	Изовалериановый альдегид, уксусный ангидрид, O ₂ , ацетат натрия; на свету	76	(т. кип. 40—41,5 °C при 2 мм рт.ст.; d ₄ ²⁰ 1,0260; n _D ²⁰ 1,4145)	45

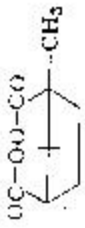
Продолжение табл. 5.1.

Дисперсаты	Исходные реагенты	Выход дисперсатов, %	Т. плавления, °С	Литература
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капроновый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	90	76	34
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Хлорангидрид пентан-3-карбоновой кислоты, перуксусная кислота, Na_2CO_3	66	—	434
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Этантовый альдегид, валериановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия	7, 71	$(d_4^{20} 0,9599;$ $n_D^{20} 1,4309)$	405
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капроновый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	90	82	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	Пеларгоновый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	90	68	34
$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$ CH_3	Хлорангидрид 3,5,5-триметилгексановой кислоты, уксусный ангидрид, O_2 , CaCO_3 , на свету	84	—	106
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капроновый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	90	84	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Ундециловый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	85	74	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Пероксиддиэтиловая кислота, уксусный ангидрид, мочевины	99	—	35
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	Дуриновый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	85	94	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3(\text{CH}_2)_2$	Перлауриновая кислота, изобутирилхлорид, пиридин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	10—12	33

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Мирастиловый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	85	98	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Пальмитиловый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	85	104	34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Стеариловый ангидрид, моноперятарная кислота, H_2SO_4	85	107	34
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Кроtonовый альдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	50—60	$(d_4^{20} 1,1039;$ $n_D^{20} 1,4451)$	394
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Кроtonовый альдегид, уксусный ангидрид, пиридин, ацетат мочевины	28	—	295
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Кроtonовый альдегид, пропаноновый ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	82	$(d_4^{20} 1,1682;$ $n_D^{20} 1,4118)$	394
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Кроtonовый альдегид, масляный ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	47, 53	$(d_4^{20} 1,0387;$ $n_D^{20} 1,4462)$	394
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Кроtonовый альдегид, валериановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	47	$(d_4^{20} 1,0148;$ $n_D^{20} 1,4477)$	394

Алициклические

	Циклогексикарбоксимидхлорид, перуксусная кислота	78	—	4, 4
	Формилизопропанол, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	71	42	47, 48

Дипольеры	Исходные реагенты	Выход ди- ацетилпро- пана, %	Т. пл. Диполь- пропана, °С	Температура
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	Формилин: оксидан, пропановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия	76	—	48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	Формилин: оксидан, масляный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	73	—	48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Формилин: оксидан, пентановый ангидрид, O_2	57	—	48
$\text{OC}-\text{OO}-\text{CO}$ 	Хлорангидрид камфорной кислоты, N_2O_5	—	—	62
Ароматодипольеры				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Бензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , перекись бензола	90	—	11, 89
	Бензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , бу- тадиол	53	30—40	90
	Бензальдегид, уксусный ангидрид, воздух, CaCO_3	87	38,5	91—93
	Бензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , аце- тат натрия, на свету	70	37—39	39, 27
	Бензальдегид, уксусный ангидрид, ацетат натрия, воздух	94	38—39	94
	Бензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , аце- тат натрия	43	—	51
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	Пербензойная кислота, уксусный ангидрид, H_2SO_4	—	38	34
	Бензальдегид, ацетилацетон, $\text{Na}(\text{OH})_2$, воздух, бензол	3	39	53
	Бензальдегид, п-хлоруксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	78	33,0—33,5 (d_4^{20} 1,2306, n_D^{20} 1,5313)	41, 45 45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	Бензальдегид, пропановый ангидрид, ацетат натрия, воздух, на свету	86	(d_4^{20} 1,1530; n_D^{20} 1,5097)	41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1-пербензойная кислота, α,α -дихлорпропионил хлорид, CHCl_3	79	—	45, 47
	Пербензойная кислота, α,α,β -трихлорпропио- нилхлорид, CHCl_3	60	88—89	435
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	Пербензойная кислота, β -бромпропионилхло- рид, CHCl_3	60	94—95	435
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	Масляный ангидрид, масляный альдегид, O_2 , ацетат натрия, ацетон	87	—	51
	Бензальдегид, масляный альдегид, воздух, KIO_4 , бензол, на свету	42	—	53
	Бензальдегид, масляный ангидрид, O_2 , аце- тат натрия	83	(d_4^{20} 1,0671; n_D^{20} 1,5040)	45, 47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Бензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , аце- тат натрия	76	—	51

Дипольная связь	Исходные вещества	Выход, %	Т. пл. диалкил-перекиси, °C	Интервал
$C_4H_9CO-OO-COOC(Cl)_3$	Пербензойная кислота, α -хлоризобутилхлорид, $(Cl)_3C_4H_9$	60	52—94	435
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOH$	Бензойный ангидрид, монохлорантарная кислота, H_2O_2 , $Cl_2C_4H_9$	—	147	34
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Пербензоат натрия, хлоризобутил молекулного эфира янтарной кислоты	—	60—70	103
$C_4H_9CO-OO-COCH_2CH_2CH_2Cl$	Бензойный ангидрид, пропановый альдегид, O_2 , ацетат натрия, ацетон, на свету	50	38,5	394
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3Cl$	Изобутилалдегид, хлоризобутил, KNO_3 , воздух, облучал на свету	50	—	53
$C_4H_9CO-OO-COCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	Бензальдегид, валерикхлорид, пиридин, воздух, беззоль; на свету	40	—	53
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Бензальдегид, пиквалерикановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия; облучение светом	53	33—33,5	47
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Пербензоат натрия, хлорангидрид моноэтилового эфира глутаровой кислоты	—	31,0—31,5	48
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Пербензоат натрия, хлорангидрид моноэтилового эфира аспиринной кислоты	—	76—78 (разл.)	103
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Пербензойная кислота, N-пальмитилбензилалма, масляная кислота, тетрагидрофуран	73	45—47	31
$C_4H_9CO-OO-CO(CH_2)_3COOC_2H_5$	Пербензойная кислота, стенилхлорид, $NaCl$, CH_3Cl	—	78—79	11

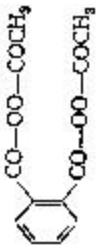
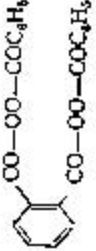

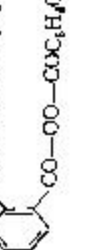
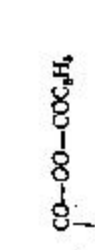
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия; на свету	78	25,5—26	47, 48
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, пербензоат натрия, толуол или циклогексан	68	37—59	18
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, уксусный ангидрид, воздух, ацетат натрия или $CaCO_3$, на свету	64	59,5	44, 95
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, бензойный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	63	—	45, 47
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, бензойный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	—	72,5—73	47
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, бензойный ангидрид, O_2 , ацетат натрия, ацетон	69	72,5—73	51
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, пербензоат натрия	60	73—74	119
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Метоксибензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия; на свету	62	32—32,5	48
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	82	13—13,5 (n_D^{20} 1,5276)	41, 45 48
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, бензойный ангидрид, O_2 , ацетат натрия; на свету	77	55	47
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, бензойный ангидрид, ацетат натрия, O_2 , ацетон	78	54,5—55,0	51
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, уксусный ангидрид, ацетат натрия или $CaCO_3$, воздух, на свету	88	53—54	49, 44
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, пропановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия; на свету	93	—	41, 45
α - $CH_3OC_2H_4CO-OO-COCH_3$	α -Хлорбензальдегид, пропановый ангидрид, O_2 , ацетат натрия; на свету	91	(n_D^{20} 1,2222; n_D^{20} 1,5170)	45, 47

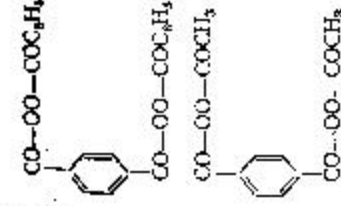
Дипиридика	Исходные реагенты	Выход ди- ацетата, моль, %	Т. пл. Дивал- лерек см. С	Литература
$m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COOC}_6\text{H}_3$	$m\text{-Хлорбензойный ангидрид, O}_2$, ацетат	44	88,5—89,5	51
$p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$p\text{-Хлорбензойный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия (калия) или CaCO_3 из свету	84	49,5	41, 43, 45, 253
$m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COOC}_6\text{H}_3$	$m\text{-Хлорбензойный ангидрид, пербензойный ангидрид}$	80—90	85	14
	$p\text{-Хлорбензойный ангидрид, бензоилхлорид, O}_2$, ацетат натрия из свету	72	84—85	47, 53, 54
	$p\text{-Хлорбензойный ангидрид, бензальдегид, NaHCO}_3$, воздух, бензол из свету	72	85	55, 54, 124
	$m\text{-Хлорбензойный ангидрид, пербензойная кислота, малеиновая кислота, тетрагидрофуран}$	74	85—85,5	31
$2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$2,6\text{-Дихлорбензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия из свету	70	54,5	263
$2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$2,4,6\text{-Трихлорбензойный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия из свету	78	71	253
$o\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$o\text{-Бромбензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия	78	28,5—29,5	48
$o\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COOC}_6\text{H}_3$	$o\text{-Бромбензойный ангидрид, бензальдегид, NaOH}$, бензол, воздух из свету	80	81	53
$m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$m\text{-Бромбензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия	82	58,5—59,0	47, 48

$m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$m\text{-Бромбензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия	79	66,5	48
$p\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$p\text{-Бромбензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$	—	66,6	41
$o\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$o\text{-Бромбензойный ангидрид, бензальдегид, NaHCO}_3$, воздух, бензол из свету	60	46	47, 53, 54
$p\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$p\text{-Бромбензойный ангидрид, бензальдегид, бензойная кислота, дихлорэтанкарбонил}$	85	93,4—94,5	30
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$m\text{-Нитробензойный ангидрид, уксусный ангидрид, O}_2$, ацетат натрия	68	67—67,5	49
	Бензоилхлорид, HNO_3	92	—	39, 86
	Бензилбутират, HNO_3	89	—	86
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$m\text{-Нитробензойный ангидрид, пербензойная кислота, NaOH, CHCl}_3$	—	101	11
$4\text{-H}-3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	Бензил- $m\text{-бромбензоилхлорид, HNO}_3$	91	—	86
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$p\text{-Нитробензойный ангидрид, уксусный ангидрид, H}_2\text{SO}_4$	90	107	34
	$p\text{-Нитробензойный ангидрид, уксусный ангидрид, ацетат натрия, O}_2$	22	105	49
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$m\text{-Нитробензойный ангидрид, пербензойная кислота, пропановый ангидрид, H}_2\text{O}_4$	90	56	34
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	$p\text{-Нитробензойный ангидрид, пербензойная кислота}$	45	112—113	14, 112, 126

Диалкилперекиси	Кислотные реагенты	Начало динитроэфир-кислот, %	Т. пл. нитро-перекиси, °С	Литература
$n\text{-NO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_4\text{H}_9$	N -(n -Нитробензоил)-имидазол, пербензойная кислота, малеиновая кислота, тетрагидрофуран	79	113—114	31
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	n -Нитробензоилхлорид, H_2O , пербензоат натрия	64	113—115	123
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$ $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$	n -Нитробензоилхлорид, n -метоксибензоилхлорид, H_2O , NaOH , Na_2CO_3 , толуол	32	108 (разл.)	133
	n -Нитропербензойная кислота, n -метоксибензойная кислота, диэтилэксимарбидимид	70	107—108	130
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$ $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$	n -Нитропербензойная кислота, N -(n -метоксибензонл)-имидазол, малеиновая кислота, тетрагидрофуран	71	103—107 (разл.)	31
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$ $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$	n -Нитробензоилхлорид, n -хлорпербензоат	62	148—150	119
$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{O}$ $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{O}$	3,5-Динитробензоилхлорид, перанисоват натрия, ацетон	16	97 (разл.)	134
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClCH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	Фенилэтилхлорид, пербензоат натрия, ацетон	15	85,5 (разл.)	68
$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	3,4-Дихлорфенилуксусная кислота, пербензойная кислота, динитроэтилкарбодимид	65	65—66 (разл.)	30
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	N -(o -Метилбензоил)-имидазол, пербензойная кислота, малеиновая кислота, тетрагидрофуран	71	34,5—35,5	31
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	o -Метилбензоальдегид, уксусный ангидрид, ацетат натрия или CaCO_3 на свету	81	(d_4^{20} 1,1690; n_D^{20} 1,5126)	44, 45
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	m -Метилбензоальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	78	32—32,5	45
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	p -Метилбензоальдегид, уксусный ангидрид, ацетат натрия или CaCO_3 , O_2 на свету	53—75	65—65,5	43—45
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	N -(n -Метилбензонл)-имидазол, пербензойная кислота, малеиновая кислота, тетрагидрофуран	83	49,5—50,5	31
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	p -Метилпербензоат натрия, m -бутилбензоилхлорид	20	90—92	13
$4\text{-CH}_3\text{-3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	p -Толуилдидителперекиси, HNO_3	92	—	86
$o\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	Моноперфталевая кислота, уксусный ангидрид, H_2O	85	95	34
$o\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_2\text{H}_5$	Моноперфталевая кислота, пропионовый ангидрид, H_2SO_4	90	80	34
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_2\text{H}_5$	m -Цинкбензоилхлорид, пербензоат натрия, толуол или циклогексан	73	101—102	18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	Хлорангидрид коричной кислоты, пербензоат натрия	70	92—93 (разл.)	14
$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$	2,4-Диметилбензоальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия	85	24—24,8	49
	2,4-Диметилбензоальдегид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия на свету	60—82	-7—-9 (d_4^{20} 1,1376; n_D^{20} 1,5216)	45, 87, 88

Диперексы	Исходные вещества	Выход диперекса, %	Т. пл. диперекса, °C	Литература
$2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	2,4,6-Триметилбензойл-алгид, уксусный ангидрид, ацетат натрия, O_2	38	53,5—54,0	49
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	n-Фенилбензойл-алгид, уксусный ангидрид, O_2 , ацетат натрия, на свету	87	107	47, 48
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	n-Фенилбензойл-алгид, пербензойл натрия, ацетон	90	140 (разл.)	14
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	n-Фенилбензойл-алгид, K_2O , пербензойл натрия	76	138—141 (разл.)	125
$o\text{-}(\beta\text{-}(\text{Фенилвинил})\text{-бензоилхлорид, n-нитропербензойл натрия, ацетон})$	o-(β-(Фенилвинил)-бензоилхлорид, n-нитропербензойл натрия, ацетон	—	95 (разл.)	147
$o\text{-}\beta\text{-}(\text{m'}\text{-}(\text{Нитрофенил})\text{-винил})\text{-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон}$	o-β-(m'-(Нитрофенил)-винил)-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон	—	114 (разл.)	147
$o\text{-}\beta\text{-}(\text{m'}\text{-}(\text{Нитрофенил})\text{-винил})\text{-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон}$	o-β-(m'-(Нитрофенил)-винил)-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон	—	114 (разл.)	147
$o\text{-}(\beta\text{-}(\text{m'}\text{-}(\text{Нитрофенил})\text{-винил})\text{-бензоилхлорид, n-метилпербензойл натрия, ацетон})$	o-(β-(m'-(Нитрофенил)-винил)-бензоилхлорид, n-метилпербензойл натрия, ацетон	—	110—112	147
$o\text{-}\beta\text{-}(\text{m'}\text{-}(\text{Нитрофенил})\text{-винил})\text{-бензоилхлорид, n-нитропербензойл натрия, ацетон}$	o-β-(m'-(Нитрофенил)-винил)-бензоилхлорид, n-нитропербензойл натрия, ацетон	—	114 (разл.)	147
$o\text{-}\beta\text{-}\beta\text{-}\text{Ди-}(\text{m'}\text{-}(\text{Нитрофенил})\text{-винил})\text{-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон}$	o-β-β-Ди-(m'-(Нитрофенил)-винил)-бензоилхлорид, пербензойл натрия, ацетон	—	114 (разл.)	147
$\alpha\text{-Нафтаилхлорид, пербензойл натрия}$	α-Нафтаилхлорид, пербензойл натрия	93	67	68
$\alpha\text{-Нафтаилхлорид, пербензойл натрия, ацетон}$	α-Нафтаилхлорид, пербензойл натрия, ацетон	80	—	68
<i>Гетероциклические</i>				
$\text{X-оразиндрил 5-метилтиофен-2-карбоновой кислоты, пербензойл натрия, циклогексан}$	X-оразиндрил 5-метилтиофен-2-карбоновой кислоты, пербензойл натрия, циклогексан	22	78—80	113
<i>Диперексы дигликолевого ряда</i>				
$(-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_2\text{I}_2)_2$	Сульфидомоноэтилперексид, ацетат натрия, уксусный ангидрид	55	—	167
$(-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_2\text{H}_2)_2$	Дипроксиацетарная кислота, уксусный ангидрид, мочевины	98	61—62	35
$(-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_2\text{H}_2)_2$	Молотеринариевая кислота, пропановой ангидрид, H_2O_2 , ацетат натрия	30	56—57	167
$(-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_2\text{H}_2)_2$	Сульфидомонопропилоилперексид, пропановой ангидрид, ацетат натрия	—	—	167

Дивалпорексия	Источники реакции	Выход дивалпорексии, %	Т. пл. кристаллизации, °С	Литература
$[-CH_2CH_2CO-OO-COCH_3]_n$	Диперфталатовая кислота, уксусный ангидрид, мочевины	99	—	85
$CH_2[CH_2(CH_2)_6CO-OO-COCH_3]_n$	Диперфталатовая кислота, уксусный ангидрид, мочевины	~100	—	85
$(C_8H_6CO-OO-COCH_2-)_n$	Сухималимоновбензилперекись, ангидрид, пиридин, $CHCl_3$	—	104	167
$(C_8H_6CO-OO-COCH_2CH_2-)_n$	Алгилхлорид, пербензойная кислота, $NaOH$, $CHCl_3$	—	93—94	11
	Фталилхлорид, перуксусная кислота, пиридин	80	78	390
	Моноперекись фталилбеназола, ангидрид, пиридин, $CHCl_3$	—	119	167
	Фталилхлорид, пербензойная кислота, $NaOH$, хлороформ	—	119	11
	Фталилхлорид, бензальдегид, O_2 , $KHSO_5$	73,5	119	390
	Фталилхлорид, N-метилбензальдегид, O_2 , $KHSO_5$	74	137—137,8	390

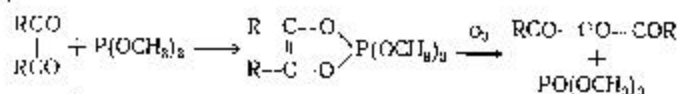


Терифталхлорид, пербензойная кислота, пиридин	74	137,5 (разл.)	390
Терифталхлорид, перуксусная кислота, пиридин	85	128—128,5	390

Полиперекиси

$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	—	21
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	—	21
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	110—116 (со взрыв.)	22
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	—	21
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	50	118 119 (разл.)	25
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	—	21
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	—	—	21
$[-CO(CH_2)_6CO-OO-]_n$	75	116—118 (разл.)	25

из алдукта дибензоила с триметилфосфитом — перекись бензон-
ла^{56, 62}.



Исходя из циклического α -дикетона можно получить циклическую перекись (например, перекись дифосфонла⁵⁵).

Перекись фторформила была получена из окиси углерода, фтора и кислорода при 0–50 °C (с выходом до 90% в расчете на фтор)^{69, 34}. Изучена кинетика реакции. Лимитирующей стадией является реакция образования фторфосгена из фтора и окиси углерода, которая протекает по цепному механизму с малой длиной цепи.

Синтез диацетилперекиси с одновременным образованием перекисной связи осуществлен при действии фтора на $\text{KC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOK}$ ⁴¹².

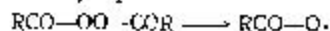
При действии избытка фтора на карбонилсульфид COS в присутствии кислорода наряду с SO_2F_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{F}_2$ и CO_2 получается и перекись фторформила⁶³.

Важнейшие методы получения диацетилперекисей суммированы в табл. 5.1.

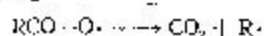
2. Термический распад

Разложение диацетилперекисей на радикальные продукты при нагревании, начиная с работ Броуди, Голлессена, Виланда и Ра-зуваева, Хей и Уотерса^{1, 14, 108–172}, было предметом широких исследований, приведших к качественной расшифровке основных стадий и определению их кинетических параметров, включая реакционную способность образующихся радикалов по отношению к различным классам органических соединений. Эти исследования обобщены в работах^{9, 173–176, 408, 409, 440}.

При термическом разложении диацетилперекисей первой стадией является гомолитический разрыв связи O—O:



При R — фенил или первичный алкильный радикал этот процесс, в условиях устранения индуцированных цепных процессов, является определяющим скоростью распада, а стадия декарбоксилирования ацилоксирадикалов

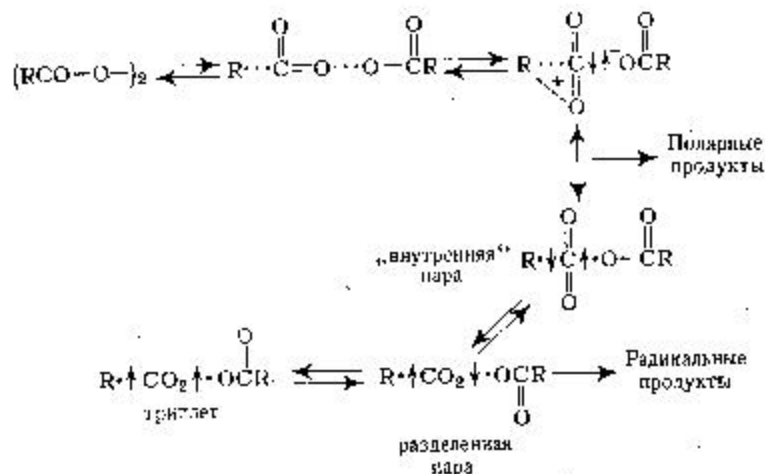


протекает лишь в дальнейшем.

Образование сложного эфира RCOOR из перекиси ацетила^{108, 124, 109, 345–349, 416, 417, 438} и перекиси бензоила⁴³⁸ происходит в результате рекомбинации радикалов R· и RCO—O·. У высших гомологов первичных и вторичных диацетилперекисей, как это показано в опытах с использованием метки ¹⁸O по карбонильной группе и в опытах с оптически активными диацетилперекисями, гетеролитическое образование сложных эфиров в результате инверсии карбокс-

ильной группы преобладает над их образованием при рекомбинации радикалов.

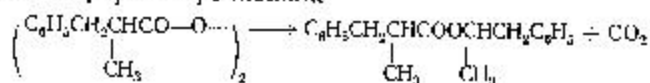
При R — вторичный или третичный алкильный радикал или другой радикал, способный стабилизироваться в свободном виде, как, например, бензильный, распад диацетилперекиси ускоряется^{177, 228} и идет, по-видимому, с одновременным разрывом двух или более связей. Согласно^{162, 240, 441}, сложный эфир при распаде таких перекисей образуется не только при рекомбинации радикалов, но и в результате инверсии карбоксильной группы. При термическом разложении перекисей данной группы, а именно перекисей изобутирила, фенилацетила, алокамфойла, циклогексилкарбонилла и других, с переходом от неполярного к полярному раст орительно существенно возрастает доля продуктов «полярного» распада (карбоновые кислоты, продукты инверсии карбоксильной группы и др.). Уоллинг считает⁴⁴⁰, что продукты и радикального, и «полярного» распада образуются по реакциям, имеющим одну и ту же определяющую скорость процесса общую стадию, включающую образование неустойчивого соединения типа внутренней ионной пары — радикальной пары.



Стадии, указанные на схеме, должны, по мнению Уоллинга, протекать так же быстро, как и процессы, происходящие в жидком растворителе. Продукты «полярного» распада образуются на стадии «внутренней ионной пары — радикальной пары», так как в относительно симметричных перекисях следует ожидать, что разделенные растворителем ионные пары менее стабильны, чем два соответствующих радикала. Выделение второй молекулы CO_2 хотя и не показано на схеме, должно также происходить быстро и конкурировать с разделением пары растворителем, поскольку переход от раство-

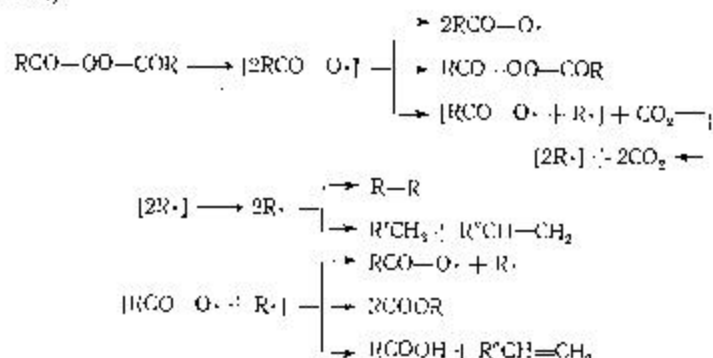
теля циклогексана к вазелиновому маслу приводит при разложении перекиси изобутирила к резкому увеличению выхода 2,3-диметилбутана, а не спирта, а низкий выход радикальных клеточных продуктов в среде ацетонитрила является следствием того, что «внутренний пара» главным образом превращается в «полярные» продукты.

При разложении меченой ^{18}O по карбонильным группам перекиси α -метил- β -фенилпропиоила



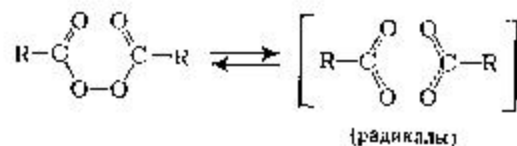
получается эфир, содержащий в эфирном кислородном атоме значительно меньше ^{18}O , чем должно было быть при образовании эфира путем рекомбинации радикалов, возникающих при гомолитическом разрыве связей $\text{O}-\text{O}$ или при образовании эфира нерадикальным путем при участии циклического переходного состояния. Наряду с преимущественным сохранением конфигурации это указывает на образование эфира при инверсии карбоксильной группы¹⁰¹. Параллельно протекает в небольшой степени и образование эфира по радикальному механизму, что обусловливает попадание некоторого количества ^{18}O в эфирный кислород и частичную рацемизацию продукта^{101, 102}.

Радикалы, образующиеся при распаде перекиси в растворе, существуют в виде радикальной пары в «клетке» растворителя (небольшое пространство, определяемое в основном вязкостью растворителя), в течение которого они могут вступить между собой в реакцию со значительно большей вероятностью, чем в случае их изолирования в растворе. При этом могут протекать следующие реакции между радикалами^{142, 161, 230, 408} (в квадратные скобки заключены радикалы, находящиеся в «клетке» растворителя; R^\cdot и R'^\cdot — радикалы с числом углеродных атомов соответственно на один или два меньшим, чем в R):



Обратная рекомбинация в «клетке» растворителя первоначально образующихся радикалов существенно усложняет кинетику процес-

са распада перекисей и состав образующихся продуктов^{8, 179, 196, 202, 411, 419, 442}. Оценить значение «клеточной» рекомбинации карбоксильных радикалов в исходную перекись можно, в частности, по наблюдаемому при распаде диацилперекисей усреднению содержания метки ^{18}O , введенной в карбонильный или пероксидный кислород за счет перехода^{414, 417, 419}.



Основным путем выхода радикалов из «клетки» является их диффузия в объем, и поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости среды, то с ростом вязкости растворителя снижается наблюдаемая скорость распада перекиси, возрастает удельный вес «внутриклеточных» продуктов реакции радикалов и уменьшается доля радикалов, диффундирующих в объем, и соответственно эффективность иницирования^{242, 398, 418, 430, 431}.

Количественное изучение влияния вязкости на соотношения реакций, протекающих в «клетке» растворителя при распаде диацилперекисей и других радикальных инициаторов полимеризации, очевидно, необходимо проводить в таких рядах систем, в которых наряду с изменением вязкости сохраняется неизменной сольватирующая сила молекул растворителя по отношению к исходной перекиси и радикальным продуктам и активному состоянию. При оценке вязкости необходимо, однако, учитывать особенности поведения полимерных молекул в растворах.

Наиболее корректны в этом отношении исследования влияния вязкости на «клеточные» эффекты при распаде перекисей, выполненные Прайором при распаде перэфиров (см. стр. 241) и диацилперекисей. Автор исходил^{420, 421} из следующей общей схемы реакций в «клетке» растворителя:



где k_p — константа скорости β -распада (для диацилперекисей — это реакция декарбоксилирования карбоксильного радикала). Прайор исследовал влияние вязкости среды на распад перекиси ацетила как типичного представителя диацилперекисей в ряду углеводородных

растворителей и показал, что этот распад включает первоначальное расщепление только одной связи O—O.

При распаде перекисей в особо вязких растворах и в твердой фазе основным путем удаления радикалов из «клетки» на расстояние, исключающее их обратную рекомбинацию, становится реакция радикальных продуктов распада с молекулами растворителя²⁶⁹.

При наличии в растворе олефинов ацилоксирадикалы в «клетке» растворителя могут образовывать π-комплексы, которые или реагируют внутри «клетки» с другими радикалами, или диффундируют из «клетки» и далее превращаются в стабильные продукты, реагируя с донорами водородных атомов⁴²⁷. Разложение перекиси бензоила и ее производных в бензоле и других ароматических растворителях сопровождается образованием σ-комплексов молекул растворителя с фенильными и бензилоксирадикалами (как в «клетке» растворителя, так и в объеме):

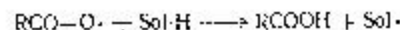


При наличии заместителей в фенильной группе перекиси бензоила, приводящих к поляризации перекисной связи, а также под действием кислот распад таких диацилперекисей осуществляется по гетеролитическому или, по крайней мере, скрыто ионному механизму^{134, 135, 228, 233}. Подтверждением последнего механизма являются¹⁷⁴ увеличение скорости распада таких перекисей при переходе от неполярного растворителя бензола к нитробензолу и тионилхлориду, сильный катализ распада протонными кислотами, действие которых подчиняется уравнению Бренстеда¹³⁵, а также катализ реакции акцепторами электронов типа пикриновой кислоты и нитробензола^{134, 135}. Однако в свободном состоянии ионы, отвечающие гетеролитическому расщеплению связи O—O, вряд ли при этом образуются. Так, при разложении в среде тионилхлорида перекиси л-метокси-л'-нитробензола^{233, 234} в опытах с разделяющей мембраной ¹⁸O по карбонильным кислородам анизольной и нитробензольной частей молекулы найдено, что метка с анизольного карбонила не переходит совершенно, а из нитробензольного карбонила переходит на 1/3 в эфирный кислород образующегося при распаде перекиси л-метокси-л'-нитробензоилкарбоната. Сыркин объясняет эти факты протеканием перегруппировки по двум конкурирующим путям: через четырехчленное или шестичленное циклическое переходное состояние¹⁷⁴.

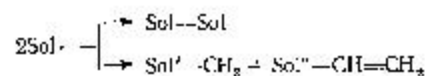
Перекись о-подбензоила распадается в несколько тысяч раз быстрее перекиси бензоила по свободнорадикальному механизму или, что более вероятно, в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки атома на кислород перекисной связи¹¹⁶. Отмечено^{149, 149, 150, 280} внутримолекулярное взаимодействие перекисной

группы с двойной связью, имеющейся в молекуле перекиси *транс*-γ-бензилденбутирила и ряда других диацилперекисей.

Возвращаясь к общей схеме распада диацилперекисей, укажем, что вышедшие в объем радикальные продукты распада реагируют с молекулами растворителя (Sol-H) или распадаются на меньшие радикалы:



Образовавшиеся из растворителя радикалы рекомбинируют, димеризуются или диспропорционируют (Sol' и Sol'' — радикалы из растворителя, содержащие соответственно на один и два углеродных атома меньше, чем Sol):



и, кроме того, реагируют с молекулами исходной перекиси, обуславливая ее индуцированный распад.

Термическое разложение полиперекисей двусловных кислот сопровождается обычно индуцированным распадом, который осуществляется как в результате внутри-, так и межмолекулярных реакций радикальных продуктов распада^{112, 387}.

Математический анализ формальной кинетики системы реакций, протекающих при термическом распаде перекисей, и проверка общих закономерностей на примере распада диацилперекисей выполнены в¹¹³. Определены кинетические параметры термического распада различных диацилперекисей, в том числе содержащих ацильные остатки алифатических карбоновых кислот^{8, 16, 65, 73, 110, 111, 118, 182-205, 215, 281, 282, 283}, алициклических карбоновых кислот^{91, 101, 152, 153, 180, 226, 284}, алициклических карбоновых кислот^{119, 91, 118, 218, 287, 140, 141-150, 173, 179, 207, 204-206, 208, 230} и несимметричных диацилперекисей^{154, 138, 147, 148, 209, 400, 401, 420}, а также для перекисей, содержащих гетероциклические остатки^{95, 98} (табл. 5.2.).

Константа скорости распада диацилперекисей снижается при наличии разветвления в алифатической цепи в α-положении к карбонильной группе и двойной связи в α,β-положении.

Особенностью термического распада перекиси бензоила и ее производных в растворе является большой удельный вес индуцированного цепного разложения^{87, 208, 213, 215, 281, 301}.

Влияние заместителей в фенильном кольце на скорость распада замещенных производных перекисей бензоила^{19, 116, 179}, а также замещенных производных перекиси 2-тиофенилкарбонила⁸⁶ показывает, что увеличение электронной плотности на перекисной группе

Таблица 5.2 Кинетические характеристики термического распада п-алкилбензоатов в растворе

Перекись	Вещ. образ	Начальная концент-рация перекиси, моль/л	Температура распада, °C	$k_d \cdot 10^5$, сек ⁻¹	Емк., ккал/моль	Литература
$(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})_2$	(Газовая фаза)	—	85	22,4	29,5	63, 195
	Насоктан	$0,007-0,07$	85	14,9	32,2	196, 195
	Бензол	$0,007-0,07$	85	16,2	32,3	196
	Толуол	$0,007-0,07$	85	15,9	32	196
	Уксусная кислота	$0,007-0,07$	85	13,0	30,2	196
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{O})_2$	(Газовая фаза)	—	80	8,74	29,6	202
	Изооктан	$7,7 \cdot 10^{-3}$	85	15,6	31,9	198
	n-Гептан	0,0091	80	10,1	30	261
	Бензол	0,20	85	15,8	30,7	231
	Толуол	0,011	80	14	31	261
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO} \cdot \text{O})_2$	Этилбензол	0,0005	85	18,7	30,1	205, 216
	n-Октанол	0,00885	80	26	30	261
	Этилбензол	$0,01-0,0005$	95	7,6	30,5	205, 216
	Толуол	0,2	80	16,1	26	16
	Этилбензол	$0,01-0,0005$	95	50	30,4	205
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO} \cdot \text{O} \cdot \text{I}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO} \cdot \text{O} \cdot \text{I}_2$	n-Цикло	—	70	1,1	29,8	391
	Четыреххлористый углерод	$5,05 \cdot 10^{-3}$	60	180,2	23,8 (ΔH _{рас})	180

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{I}_2$ $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{I}_2$	Толуол	0,042	80	3,8	33,2	168
	Хлороформа	0,085	80	5,5	27,4	140
	Бензол	0,2	30	$4,8 \cdot 10^{-3}$	28,7	209
	Толуол	—	72	1,305	30,0	206, 212
	Этилбензол	—	24	$4,41 \cdot 10^{-3}$	28,8	209
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O})_2$	Кумол	—	71,5	1,78	31,2	216
	Питробензол	—	80	1,7	28,8	219
	Ацетифенол	0,06	58	$6,6 \cdot 10^{-4}$	28,1	209
	Даклан	—	80	4,82	30,2	116
	Винилпирет	—	45	4,42	30,0	214
$(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{O})_2$	Поллентен	0,0169 моль/кг	80	0,159	28,3	173
	Поллентирол	0,431 моль/кг	80	—	50,5	221
	Насоктан эмulsion вазелинового масла	2,13 моль/кг	85	1,13	29,7	224
	Бензол	—	72	12,5	31,5	225
	Салициловая кислота № 5	—	80	19,2	26,1	206
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{O})_2$	Толуол	<0,05	18	25,4	25,2	380
	Этилбензол	—	25	33,4	23,0	228
	Этилбензол	0,01-0,0005	95	600	22,0	216
$(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CO} \cdot \text{O})_2$	—	—	95	62	30,1	205

О—О облегчает ее гомолитический разрыв, так же как и при распаде перэфиров (см. стр. 23.).

Скорость термического распада диацетилперекисей в неполярных растворителях увеличивается с ростом полярности растворителя, а в полярных — с ростом диэлектрической постоянной среды¹⁸⁹.

Увеличение давления способствует протеканию реакций индуцированного распада^{9, 163}. Величина константы скорости термического распада с ростом давления падает, проходит через минимум, а затем вновь возрастает. Разложение перекиси изобутирила ускоряется с ростом давления без экстремумов¹⁹⁰. Изменение молярного объема V_m^{act} при активации положительно, если при этом мономолекулярном распаде перекиси происходит простой разрыв связи, и, следовательно, рост давления должен вызывать снижение величины константы скорости распада.

Объем активации при термическом распаде перекиси бензоила^{278, 404} равен $+5 - +10$ см³/моль, тогда как перекись *транс*-4-(*трет*-бутил)-циклогексилкарбонилла имеет¹⁶³ отрицательный объем активации, равный $-4,1$ см³/моль, что согласуется с циклическим внутримолекулярным переходным состоянием (через которое происходит инверсия у карбонильной группы при распаде), имеющим меньший объем, чем исходная молекула.

При термическом распаде диацетилперекисей, так же как при распаде других перекисных производных, наблюдается хемилюминесценция^{164, 183}. Об особенностях радиолитического распада перекисей см. ^{164, 186}. Разложение диацетилперекисей под действием УФ-света приводит к тем же продуктам гомолитического распада^{189, 188, 411, 413, 425, 432, 434}, что и термический распад, и является удобным методом генерирования радикалов при низких температурах^{409, 411}.

При фотохимическом разложении перекиси α -метил- β -фенилпропионилла конфигурация оптического центра сохраняется лишь на 68%, в то время как при термическом распаде образуется эфир с сохранением конфигурации⁴¹⁹ на 99%. Фотосенсибилизированное ацетофеноном разложение той же перекиси происходит по механизму, подобному механизму прямого фотолиза этой перекиси, с образованием тех же продуктов, хотя и при несколько отличном их соотношении⁴²¹.

Скорость фотолиза алифатических диацетилперекисей $(RCO-O)_2$ в отличие от скорости термического распада перекисей $(R-O)_2$ не зависит от длины цепи радикала R¹⁸⁷.

3. Каталитическое разложение

Диацетилперекиси могут претерпевать ускоренное разложение под действием протонных кислот, о чем указывалось выше, и кислот Льюиса²³⁵. При действии последних, как и при разложении под действием некоторых элементоорганических соединений ртути и олова, образуются промежуточные реакционные комплексы перекиси — катализатор²³⁸⁻²⁴⁸. При действии пятихлористой сурьмы на перекись

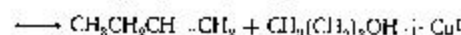
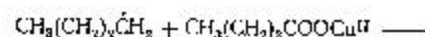
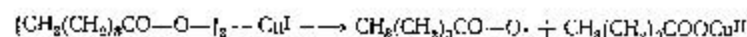
бензоила образуется фенилбензоат и CO₂^{237, 244}, а из перекиси *п*-нитробензоила и хлористого алюминия в среде мезитилена получается мезитил-*п*-нитробензоат²⁴⁶.

Разложение оптически активной и меченой ¹⁸O по карбонильной группе перекиси α -метил- β -фенилпропионилла в петролейном эфире под действием пятихлористой сурьмы приводит к образованию оптически активных продуктов и CO₂⁴¹⁸. Карбонильный кислород перекиси на 83—89% переходит в карбонильный кислород получающегося эфира, а спиртовая часть сложного эфира сохраняет на 91% исходную конфигурацию. Реакция SbCl₅ с этой перекисью, так же как и с другими диацетилперекисями, осуществляется по ионному механизму, но она более сложна, чем в случае перекиси бензоила. Образование сложного эфира из обеих этих перекисей^{244, 418} (в присутствии SbCl₅) осуществляется в результате карбоксильной инверсии⁴¹⁸.

Перекись бензоила и перекись ацетила реагируют с толуолом под действием координационных соединений треххлористого бора с эфиром, дioxаном, метанолом и др., образуя, наряду с другими соединениями, и фенил-*п*-толилметан (с выходом 20—35%)^{24, 240}. Перекись *о*-иодфенилацетила под действием кислот способна к тетрoлитическому распаду²²⁷. Ускорение распада перекиси циклопропилацетила добавками трихлоруксусной кислоты объясняют ионным механизмом реакции¹⁹¹.

4. Разложение под действием металлов и их солей

В присутствии солей меди диацетилперекиси разлагаются намного быстрее, чем в их отсутствие, при этом состав продуктов распада существенно отличается от продуктов термического распада^{106, 107, 190, 308-309, 397}. Каталитическое разложение при добавлении ионов одновалентной меди осуществляется по цепному механизму, аналогичному с предложенным для распада перэфиров (см. стр. 247) и включающему следующие стадии^{105, 305, 307, 398} (на примере палеоперекиси):



При взаимодействии с Cu²⁺ реакция вначале имеет период индукции и по накоплению ионов Cu⁺ далее идет по типично-цепному механизму¹⁰⁶.

Реакция диацетилперекисей с двухвалентным железом осуществляется по общей схеме одноэлектронного переноса Габера — Вейса, при этом скорость превращения пропорциональна первым степеням концентраций перекиси и ионов железа (II). Константа скорости реакции разложения перекиси бензоила в этаноле в присутствии ионов железа (II) равна^{300, 301} $2,2 \cdot 10^{11} \exp(-14210/RT)$ л·моль⁻¹·сек⁻¹.

Определены параметры активации реакции разложения различных *N*-замещенных перекиси бензоила в присутствии ионов железа (II)³⁰². Полагают³⁰³, что арилсодержащие диацетилперекиси образуют в переходном состоянии координационную связь с ионом железа, аналогично предложенной³¹⁴ для реакции гидроперекисей с ионом железа (II) (см. стр. 53), поскольку электроакцепторные заместители ослабляют координационную связь с железом, приводя к замедлению реакции, а электронодонорные заместители облегчают образование комплекса с железом и ускоряют реакцию.

Под действием металлов Zn, Hg с переносом двух электронов, а с Fe, Ni, Cu, Ag в результате передачи одного электрона диацетилперекиси дают карбоксильный анион RCOO⁻ и карбоксильный радикал RCOO·. В присутствии Pt осуществлялось гидрирование перекисей за счет растворителя (спирта); со ртутью параллельно с образованием солей ртути получались также и металлоорганические производные последней³¹¹⁻³¹³. Олово с перекисью бензоила дает легкогидролизуемый бензоат четырехвалентного олова³¹⁷. Оловоорганические соединения ингибируют распад диацетилперекисей³¹⁸.

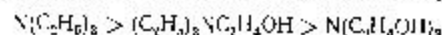
Диацетилперекиси в сочетании с соединениями ванадия, ускоряющими распад этих перекисей, успешно применяются в качестве системы, инициирующей полимеризацию³¹⁹.

5. Реакции диацетилперекисей

Реакции с азотсодержащими соединениями. Под влиянием небольших добавок нитробензола перекись бензоила распадается быстрее, и это приводит к образованию продуктов в соотношении, отличном от состава продуктов термического распада перекиси. Нитробензол при этом в химических реакциях не вступает³⁵².

Реакции диацетилперекисей с аминами протекают, как правило, достаточно быстро^{9, 12, 210-250, 252}; они представляют интерес в связи с возможностью их использования для инициирования радикальных реакций при комнатной температуре^{9, 170}. Анализ продуктов взаимодействия диацетилперекисей с первичными^{232, 240, 250}, вторичными^{142, 245-247, 252, 251, 252, 253-255} и третичными аминами^{245, 246, 250, 250-253} показал, что в большинстве случаев образуются соответствующие исходным диацетилперекисям карбоновые кислоты, *N*-ацилоксипроизводные аминов, а также продукты превращения аминов, которые отвечают как ионным, так и радикальным схемам превращений. Реакция диацетилперекисей с первичными, вторичными,

третичными аминами описывается^{229, 234-250, 251, 252} кинетическим уравнением реакций второго порядка*. Формальная кинетика реакции диацетилперекисей с аминспиртами более сложна^{254, 255} и зависит от концентрации аминспирта^{255, 257}. С увеличением числа спиртовых групп в амине скорость распада перекиси бензоила в их присутствии замедляется; в частности, она падает в ряду

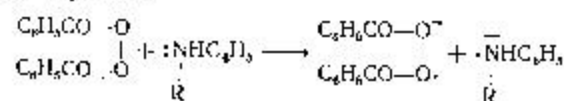


вероятно, вследствие экранирования свободной пары электронов азота спиртовыми группами в результате внутримолекулярного сольватирования²⁵⁸.

Продукты реакции в системе диацетилперекись — амин реагируют с радикалами типа дифенилшрифтгидразила^{272, 285} и способны инициировать полимеризацию непредельных соединений^{9, 170, 252, 273, 275}. Однако доля радикалов в продуктах распада перекиси невелика. Так, при распаде перекиси бензоила с дифениламином эффективность инициирования не превышает²⁸⁰ 0,001; под действием диметиламина распад протекает с эффективностью²⁸⁶ 0,25 (по данным Уоллига^{9, 170}, 0,02—0,03). Наличие электроакцепторных заместителей в амине значительно повышает эффективность инициирования. Введение электроакцепторных заместителей в ароматический амин приводит к обратному эффекту — замедляющему; электронодонорные заместители здесь ускоряют реакцию диацетилперекиси с амином^{280, 277-279}.

Реакция перекиси бензоила с диэтиламина с образованием свободных радикалов протекает со скоростью на два порядка меньше скорости параллельной реакции между этими реагентами по перади-кальному пути³⁵⁵. Введение электроакцепторных заместителей в перекись бензоила ускоряет ее распад в присутствии амина, введение электронодонорных заместителей замедляет^{170, 254, 278}.

Указанные зависимости скорости реакции от строения компонентов поддерживают вывод о *S_N2* механизме взаимодействия, включающем атаку нуклеофильным азотом перекисного кислорода. Оузы²⁸⁰ с *N*-дейтероанилином и *N*-дейтеродифениламинном не обнаружили изотопного эффекта в реакции этих аминов с перекисью бензоила, что указывает на нелимитирующий характер стадии переноса водородных атомов с амина на перекись в этой реакции. Вышеописанным данным наиболее отвечает схема Хорнса^{90, 290, 291}, включающая на первой стадии образование комплекса амина с перекисью, который переходит в ионную пару в результате переноса электрона от амина к перекиси:

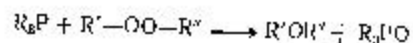


* Отличия кинетического периода индукции в реакции перекиси бензоила с мо- но- и диэтиламинами²⁸⁰⁻²⁷².

Образование ион-радикалов, постулированное Хорнером, было подтверждено с помощью ИК- и УФ-спектроскопии²⁹², а также^{184, 276, 293} методом ЭПР*.

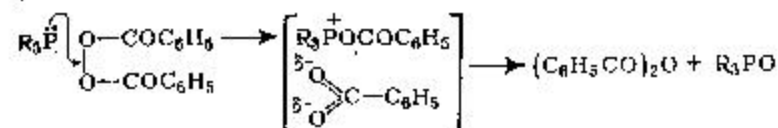
Анион-радикал перекиси распадается на карбоксильный ион $\text{RCO}-\text{O}^-$ и карбоксильный радикал $\text{RCO}-\text{O}^\bullet$. Дальнейшие превращения $\text{RCO}-\text{O}^\bullet$, $\text{RCO}-\text{O}^-$ и катион-радикала амина определяются клеточным эффектом и сродством аминного катион-радикала к протону. В частности, при разбавлении реакционной смеси катион-радикал диазиламмина становится неустойчивым и, отщепляя протон, превращается в радикал $\cdot\text{N}(\text{Ar})_2$. Последний радикал либо рекомбинирует в клетке с радикалом $\text{RCO}-\text{O}^\bullet$, либо выходит в объем, инициируя полимеризацию добавленных мономеров и другие реакции. При этом в связи с рекомбинацией радикалов типа $(\text{Ar})_2\text{N}^\bullet$ в производные гидразина концентрация этих радикалов много ниже, чем исходная концентрация катион-радикалов.

Реакции с соединениями фосфора и серы. Реакции органических перекисных соединений, в том числе и диацетилперекисей, с соединениями трехвалентного фосфора могут протекать как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизмам¹¹⁸⁻¹⁴⁷. Триалкилфосфины восстанавливают диацетилперекиси^{294, 295}, так же как гидроперекиси и перекиси, по стехиометрическому уравнению



давая в случае диацетилперекисей окись триалкилфосфила и ангидрид кислоты. Реакция имеет первый порядок как по перекиси, так и по фосфину²⁹⁴ и включает гетеролиз связи $\text{O}-\text{O}$ в результате атаки нуклеофильного реагента R_3P , которая протекает по нерадикальному механизму через стадию образования ионной пары. В этой ионной паре, как было показано с помощью метки ^{18}O , введенной в карбонильную группу перекиси бензоила, усреднение содержания изотопа происходит только в анионной части^{125, 296}; в окись фосфина

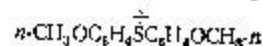
метка не переходит, т. е. атомы кислорода карбонильных групп перекиси в окислении фосфина не участвуют.



Хотя реакция перекиси бензоила с триэтилфосфитом в растворе осуществляется по ионному механизму и приводит к образованию бензойного ангидрида и триэтилфосфата, однако образование в дополнение к этим продуктам еще и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ при проведении реакции в отсутствие растворителя указывает на наличие, по крайней мере в качестве одного из параллельных путей, радикальной реакции⁴⁴⁴.

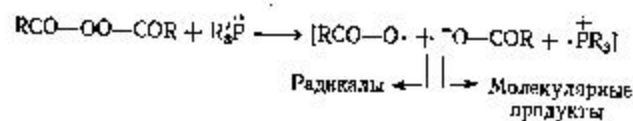
Реакция перекиси бензоила с треххлористым фосфором приводит к продуктам, образование которых можно объяснить только исходя из радикального механизма реакции²⁹⁷. Реакция $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ с перекисью бензоила в кипящем бензоле проходит с переносом кислорода от перекиси и приводит к образованию бензойного ангидрида и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$. Последнее соединение далее реагирует с бензойным ангидридом, давая $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCOC}_6\text{H}_5$ и хлористый бензоил⁴⁰⁷.

Тиоэфиры и арилы с диацетилперекисями реагируют аналогично фосфинам — по гетеролитическому механизму⁹⁰. Однако при взаимодействии перекиси бензоила с ди-(*n*-метоксифенил)-сульфидом методом ЭПР был обнаружен катион-радикал⁴⁴⁹



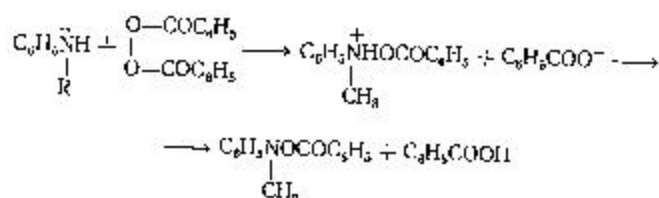
что указывает на существование и радикального пути взаимодействия между арилсодержащими диацетилперекисями и производными серы.

Таким образом, реакции диацетилперекисей, как и других классов органических перекисей, рассмотренных выше, с нуклеофильными реагентами, содержащими атомы азота, серы и фосфора, могут протекать по радикальному механизму, наличие которого в последние годы было убедительно доказано методом ЭПР в работах А. Л. Бучаченко, Д. Г. Победимского и др.^{288, 448, 450}. Однако нельзя согласиться с заключением данных авторов о единственности радикального или скрыто-радикального пути осуществления этих реакций по схеме, например, для фосфинов:



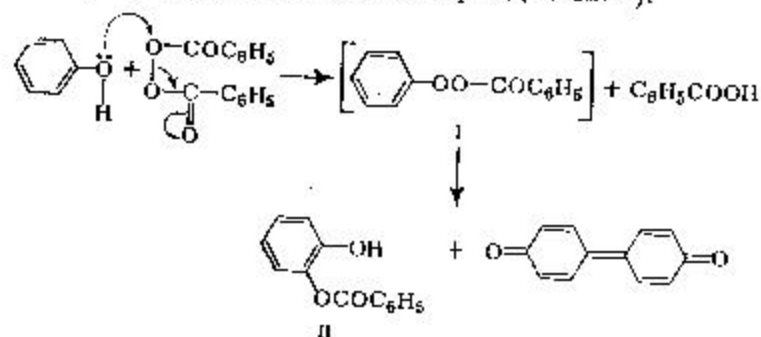
Предположение о том, что молекулярные продукты образуются только из радикалов в «клетке» растворителя⁴⁴⁶, не отвечает экспериментальным данным, т. е. в действительности взаимодействие пе-

* При изучении реакции взаимодействия вторичных аминов с перекисью бензоила метка ^{18}O , введенная в карбонильный кислород перекиси бензоила, целиком перешла в карбонильную группу образующегося карбоксиамида¹²⁵, что свидетельствует о возможном протекании в этой системе нерадикальной реакции (предполагаемой и для превращений с участием первичных аминов). Напротив:



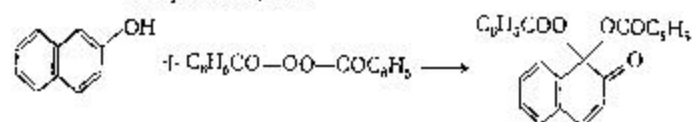
реакции с соединениями фосфора, серы и азота и соответственно образования молекулярных продуктов реакции происходит по двум параллельным, конкурирующим реакциям — гомолитической и гетеролитической.

Реакция с фенолами. Под действием фенола диацетилперекиси подвергаются гетеролитическому расщеплению^{202, 298, 299, 300} без промежуточного образования свободных радикалов (обсуждение механизма этой реакции см.¹⁷⁹).

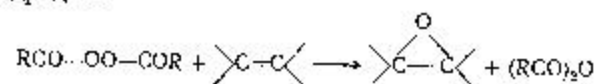


Изучение реакций *p*-крезола с меточной ¹⁸O по карбонильной группе перекисью бензоила показало, что образующийся *o*-окси-арилбензоат содержит весь ¹⁸O одной из карбонильных групп перекиси, и эта метка находится на 83% в бензольной группе и на 13% в фенольном кислороде, т. е., вероятно, частичное уравнивание происходит в течение перегруппировки I в II через тесно ассоциированную ионную пару¹³². Выход бензойной кислоты при реакции перекиси бензоила с фенолами много выше, чем с другими веществами³⁰².

При действии перекиси бензоила на β -нафтаол образуется³⁰¹ 1,1-дibenзоилоксипроизводное:



Реакции с олефинами. Под действием нециклических арилсодержащих диацетилперекисей алифатические олефины превращаются в эпоксипроизводные; из перекиси при этом возникает ангидрид¹¹⁷:



Циклическая перекись фталата с алифатическими олефинами, имеющими водородные атомы в аллильном положении, образует в качестве основного продукта аллильные моноперэфиры фталевой кислоты^{320, 321}.

При реакции диарилэтиленов как с нециклическими, так и циклическими диацетилперекисями образуются в основном 1,1-аддукты. Так, перекись фталата дает с *транс*-стильбеном смесь циклического фталата дифенилэтандиола и 3,3-диаметилфталата^{180, 322, 323}.

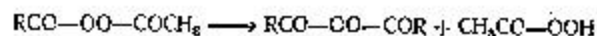
Взаимодействие диацетилперекисей с двойной связью происходит по нерадикальному механизму, поскольку добавки гальванического элемента не влияют на величину k_2 реакции эпоксирирования^{177, 180}. При взаимодействии перекиси бромбензоила, меченой ¹⁸O по карбонильной группе, с тетраметилэтиленом в полученном эпоксиде не обнаружено ¹⁸O, что свидетельствует о прохождении реакции непосредственно между молекулами олефина и перекиси в результате прямой атаки двойной связи перекисным кислородным атомом. Сравнительные данные о взаимодействии перекисей с олефинами приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Кинетические данные реакции взаимодействия перекисей с олефинами (при 30 °C)¹¹⁷

Олефин	k_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ , для перекиси		
	с пербензойной кислотой	с перекисью фталата	с перекисью <i>p</i> -бромбензоила
Тетраметилэтилен	3000	20	0,01
Циклогексен	31	0,2	<0,0001
4,4'-Диметокси- <i>транс</i> -стильбен	12,8	1700	0,23
4-Метокси- <i>транс</i> -стильбен	3,14	30	0,07
<i>транс</i> -Стильбен	0,66	0,6	—

Если реакцию с олефинами проводить при температурах, когда протекает термический распад диацетилперекисей, то, очевидно, протекают и реакции присоединения радикальных продуктов распада перекисей по двойной связи.

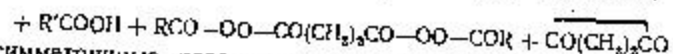
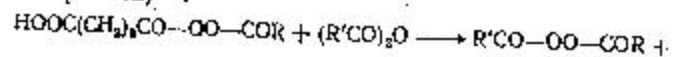
Персацетилирование. При гидролизе, ускоренном основными агентами (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, пиридином и др.), несимметричные диацетилперекиси типа RCO—OO—COCH₃ образуют симметричные перекиси и перуксусную кислоту (или ее производные)^{54, 129}:



где R — арил или различные алифатические радикалы. Выход симметричной перекиси при этом тем выше, чем больше различие в устойчивости к основным агентам между ней и исходной перекисью.

В присутствии ангидридов кислот расщепление под действием основных агентов (пиридина, ацетата и фермента натрия и других) смешанных диацетилперекисей двусексных кислот типа HOOC(CH₂)_nCO—OO—COR сопровождается перацелированием и образованием диверсифицированных производных (при взаимодействии

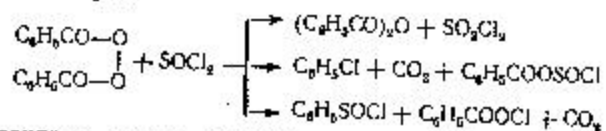
промежуточного образующегося аниона $\text{RCO}-\text{OO}^-$ с молекулой исходной перекиси)¹⁸⁷:



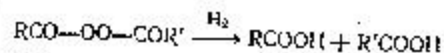
Несимметричные перекиси переацилируются в две симметричные перекиси под действием имидазола. Перекись фурилкарбонилла, как и перпирослизевого кислоты, в воде гидролизуются до перекиси водорода и пирослизево-й кислоты²⁰⁹.

Нитрование. При нитровании арилсодержащих диацилперекисей нитрогруппа входит в мета-положение фенольного кольца; еще Броуди⁷ при действии холодной азотной кислоты на перекись бензоила получил таким образом перекись *m*-нитробензоила. Введение нитрогруппы в мета-положение ряда несимметричных арилсодержащих диацилперекисей осуществлено⁶⁸ добавлением исходной перекиси малыми порциями в охлажденную ледяной водой азотную кислоту (d 1,52). Для повышения безопасности процесса нитрования рекомендуют разбавлять нитруемую перекись хлороформом²¹¹.

Восстановление и другие реакции. Диацилперекиси восстанавливаются под действием аминов, фосфинов (см. стр. 318, 320), тиоилхлорида²⁰².

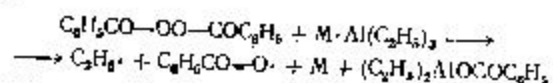


Алюмогидрид лития количественно восстанавливает перекиси бензоила и лаурилы^{212, 213}. Диацилперекиси количественно гидролизуются до соответствующих кислот на платиновом и других гидрирующих катализаторах^{187, 327}.



Ионы хрома (II) восстанавливают диацилперекиси уже при комнатной температуре^{100, 328}.

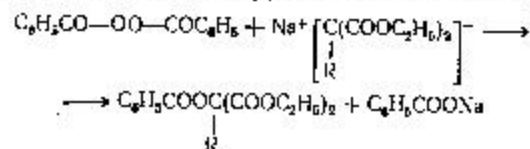
Для иницирования полимеризации несимметричных мономеров винильного ряда при низких температурах использовались системы на основе триалкилалюминия и диацилперекисей⁸⁹. Образование радикалов в этих системах происходит при взаимодействии комплекса $\text{M} \cdot \text{AlR}_3$ с перекисью. При взаимодействии комплекса бензоила с триэтилалюминием образование радикалов^{256, 259} протекает по схеме^{251, 328}



Реакция перекиси бензоила с триизобутилалюминием протекает по донорноакцепторному типу очень быстро со стехиометрическим отношением триалкилалюминий: перекись, равным 2 : 1, и приводит

к образованию диизобутилалюминийбензоата, алкильных радикалов и продуктов их превращений (бензоатные радикалы в этих системах не образуются)²⁵⁹. Из триизопропилата алюминия и ацепилбензоилперекиси или перекиси бензоила образуются эфиры и алкоксиналюминиевые соли перкарбоновых кислот (последние окисляют изопропильную группу до ацетона и превращаются в алкоксиналюминиевые соли карбоновых кислот²⁵⁹).

Взаимодействие перекиси бензоила с натриймалоновым эфиром (и его *S*-алкилпроизводными) приводит^{250, 251} к расщеплению связи $\text{O}-\text{O}$ и введению бензоилоксигруппы в малоновый эфир:



Образование свободной бензоилоксичастицы исключается, как показали опыты с меченой ^{18}O бензоилперекисью²¹², поскольку введенный в карбонильные группы перекиси ^{18}O целиком сохранился в карбонильной группе бензоатного остатка O -бензоилфенилтарtronата ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Если бы в процессе реакции образовывалась свободная бензоилоксичастица, то избыток ^{18}O распределился бы поровну между обоими атомами кислорода в ней.

Продукты, образующиеся при реакции перекиси бензоила с фенилмагниибромидом (фенилбензоат, бензойная кислота и бромбензол), отвечают представлениям о механизме этого процесса, согласно которым реактив Гриньяра реагирует как смесь MgBr и дифенилмагниия²³¹.

При действии фтора на перекись фторформила при -95°C отмечено²²⁹ образование $(\text{FOCF}_2-\text{O})_2$. Твердый продукт, содержащий перекись бензоила, получен при проведении синтеза перекиси (из бензоилхлорида и Na_2O_2) с добавкой в реактор телообразующего или твердющего агента типа ненасыщенной полиэфирной смолы²³¹.

6. Важнейшие представители

Перекись ацетила $(\text{CH}_3\text{CO}-\text{O})_2$ — бесцветное кристаллическое вещество. Перекись ацетила нерастворима в воде, минеральном масле, но растворима в этиленгликоле, петролейном эфире, циклогексаноне, хорошо растворима в спиртах, простых эфирах, в большинстве углеводородов и хлорированных углеводородах.

Основные способы получения перекиси ацетила приведены в табл. 5.1.

В лабораторной и производственной практике наиболее распространено получение перекиси из уксусного ангидрида и перекиси натрия по Гамбарану^{12, 24, 65, 230} или из уксусного ангидрида и перекиси бария^{10, 66}. Ввиду высокой взрывоопасности чистой перекиси ацетила детонация может возникнуть при простом пересыпании кри-

сталась или при отгонке растворителя под вакуумом, поэтому ее получают и применяют в виде растворов в диэтиловом эфире или предпочтительнее в бесцветных растворителях типа диметилфталата и диоктилфталата^{28, 334-336}. Товарные формы перекиси ацетила представляют собой ее сравнительно разбавленные растворы^{287, 336, 336} (см. также табл. 7.1). Чистая перекись может быть получена из технического продукта (смеси с диметилфталатом) возгонкой²⁸.

Перекись ацетила широко используется как источник получения свободных метильных радикалов^{28, 287, 30, 340, 342}. Термическое разложение перекиси последовало по многим растворителям и в газовой фазе. Кинетические параметры этого процесса приведены в табл. 5.2, механизм процесса рассмотрен в работах^{28, 340-340, 346}. Очень низкая величина вторичного изотопного эффекта суммарного процесса распада перекиси подтверждает предложенный механизм (см. стр. 308) и свидетельствует о неучастии метильных радикалов в переходном состоянии первой стадии распада перекиси¹⁸⁷.

Выход CO_2 при распаде перекиси ацетила и в газовой, и в жидкой фазах велик, что является следствием высокой неустойчивости образующихся ацетоксирадикалов и подтверждается данными термодинамических расчетов^{340, 344}. Определены кинетические характеристики декарбонилирования ацетоксильных радикалов^{196, 446}. В апротонных растворителях и хлорбензоле перекись ацетила быстро реагирует с ацетатными солями, образуя ацетоуксусную кислоту, CO_2 , CH_4 и метилацетат⁴⁴⁶.

Установлено наличие взаимодействия перекиси ацетила с ароматическими аминами, происходящее с разрывом перекисной, а ацетил-кислородной связи и приводящее к образованию перуксусной кислоты и ацетилпроизводных CH_3CONHAr ; скорость таких превращений падает в ряду: α -нафтиламин > β -нафтиламин > анилин > о-толуидин³⁴⁸.

Перекись лаурила $[\text{C}_{11}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{O}-]_2$ — белое кристаллическое вещество. Ниже приведены данные о растворимости перекиси в различных средах³³¹⁻³³².

Растворитель	Растворимость, г на 100 г растворителя (при 20 °C)	Растворитель	Растворимость, г на 100 г растворителя (при 20 °C)
Вода	Нерастворима	Четыреххлористый этилен	53,2
Толуол	61,2	Хлорбензол	58,8
Сероуглерод	73,2	Этилацетат	15,3
Метанол	0,1	Диэтилацетат	3,2
Этанол	0,6	Бутилацетат	10,7
n-Бутанол	2,3	Дибутилталят	1,9
n-Пентанол	0,7	Бензилацетат	6,0
Диэтиловый эфир	43,1	Бензилибензоат	2,6
Хлористый метилен	83,7	Ацетон	10,3
Хлороформ	71,4	Метилацетилкетон	19,5
Четыреххлористый углерод	34,0	Бензальдегид	16,3
Хлористый этилен	49,1	Петролейный эфир	20,9
		Керосин	9,8
		Нефть	22,6

Основные способы получения перекиси приведены в табл. 5.1. Среди них наиболее широко применяют при лабораторном и промышленном приготовлении перекиси метод, исходящий из лаурилохлорида и перекиси натрия (или калия) или смеси перекиси водорода и щелочи (производные калия предпочтительнее, поскольку побочно образующаяся калиевая соль лауриновой кислоты растворима в воде лучше, чем лауриновая, и поэтому легче отмывается). При этом в ряде случаев хлорангидрид вводят в виде раствора в ацетоне и других растворителях; обычно синтез проводят при пониженных температурах^{10, 28, 138-141} для подавления побочных реакций гидролиза хлорангидрида и перекиси.

В отсутствие растворителя синтез приводит к 95—96%-ной перекиси лаурила³³¹. Смешение хлорангидрида с щелочным раствором перекиси водорода при 50—70 °C и времени контакта несколько минут обеспечивает 95%-ный выход перекиси¹⁴².

Стоичные воды перед сбросом с установки синтеза перекиси лаурила подвергают термообработке (нагреванию в присутствии солей или окислов железа) для разрушения перекисных продуктов. Перекись применяют в качестве инициатора полимеризации как отдельно, так и в комбинации с ускорителями — третичными аминами. Для преобразования перекиси в форму, хорошо распределяющуюся в мономерах и смолах, ее смешивают с фталевыми и фосфорными эфирами оклилового, трет-бутилового спиртов и крезолов³³¹. Перекись стабильна при комнатной температуре, однако при нагревании выше 45 °C наблюдается ее быстрое разложение, и если температура достигнет 80 °C, то разложение происходит очень бурно с сильным выделением газа. Кинетические данные термического распада перекиси лаурила приведены в табл. 5.2. Перекись лаурила легко подвергается щелочному гидролизу уже при pH 9—9,5 при комнатной температуре³³².

В промышленности перекись лаурила выпускается в виде чистого продукта с содержанием перекиси до 95—99% или в виде смеси с фталатом^{337, 350, 351, 352, 436, 437}.

Ацетилбензоилперекись $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COC}_6\text{H}_5$. Эта перекись известна давно^{287, 347}. Способы получения ее приведены в табл. 5.1.

Наиболее удобным является автоокисление бензальдегида молекулярным кислородом в среде уксусного ангидрида³⁴⁷⁻³⁴⁸. Для иницирования окисления и катализа ацетилирования образующейся в качестве промежуточного продукта пербензойной кислоты предложено проводить реакцию на свету — при УФ-облучении — с добавками перекисей и солей (ацетатов калия и натрия, CaCO_3 и др.). Данные о кинетике термического распада перекиси приведены в табл. 5.2.

Ацетилбензоилперекись широко используется в качестве инициатора полимеризации, для чего ее выпускают в виде 40%-ного раствора в диметилфталате³³⁸.

Перекись бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-)_2$ — белое кристаллическое вещество; плотность 1,331 по данным³⁵⁸. Теплота сгорания кристалли-

ческой перекиси составляет 1551,7 ккал/моль по данным³⁵⁹ и 1564,5 ккал/моль по данным³⁶⁰. Теплота образования паровой перекиси по расчетам³⁶¹ равна 73,8 ккал/моль; дипольный момент 1,58 D³⁶¹. Исследовано кристаллическое строение перекиси и описаны его параметры; размеры элементарной ячейки: a 8,91 Å, b 9,45 Å, c 14,38 Å с отклонением осей $a : b : c$ равным 0,622 : 1 : 0,660. В ячейке находятся четыре молекулы^{362, 363-364}, расстояние O—O 1,46 Å³⁶³; межплоскостной угол перекисной группы^{365, 366} 91° (см. также³⁶⁷). Перекись при 20 °C хорошо растворяется в ацетоне, бензальдегиде, бензоле (15,8%), хлорбензоле, хлороформе (21,6%), диоксане, этилацетате, дихлорэтане, метилхлориде, метилэтилкетоне, толуоле (11,8%), стироле (12,5%); растворима в бензилацетате, бензилбензоате, бутилацетате, четыреххлористом углероде, диэтиловом спирте, дибутилфталате (7,0%), диэтилфталате, диизопротилкетоне, диэтиловом эфире, метилметакрилате, хлорвиниле; слабо растворима в этаноле, изопропанолe, *n*-бутаноле, ди-*n*-бутиловом эфире, этиленгликоле, глицерине, керосине, петролейном эфире, нерастворима в воде, диэтиленгликоле³⁶⁷. Имеются данные по теплоизм растворения перекиси в различных растворителях³⁶⁸.

Осложненные методы получения перекиси бензоила приведены в табл. 5.1.

Высокий выход достигается при проведении синтеза в отсутствие растворителя; интенсивное перемешивание значительно увеличивает выход продукта (на 30%)¹²⁷. Очистку перекиси лучше проводить кристаллизацией из этанола¹²⁷ (известны несчастные случаи при перекристаллизации из хлороформа)⁴⁴⁸.

Исследовано влияние различных добавок^{430, 370, 371} и внешних факторов^{124, 370} на синтез перекиси; большую роль играет эффективность теплообмена (отвода тепла), обеспечивающего поддержание температуры в нужных пределах. Для очистки перекиси от бензойной кислоты рекомендуют вместо перекристаллизации промывать сырой продукт метиловым спиртом, который хорошо растворяет бензойную кислоту и почти не растворяет перекись. При получении перекиси бензоила (так же как и для ряда других твердых перекисей) для снижения чувствительности к удару и трению в реакционную смесь предлагается добавлять несколько процентов плохо растворимых в воде алифатических карбоновых кислот типа лауриновой или салициловой³⁷⁴.

Твердый продукт, содержащий перекись бензоила, получен при проведении синтеза перекиси с добавкой в реактор гелеобразующего или твердеющего агента типа ненасыщенной полиэфирной смолы⁴⁴⁴.

Для приготовления безводных паст обводненную перекись смешивают вначале с частью пластификатора, необходимого для получения конечной композиции, и при перемешивании и подогреве (не выше 40 °C) отделяют выделяющуюся воду; при этом можно досушивать пасту и под вакуумом⁴⁴². Поскольку полное высушивание чистой перекиси при нагревании — опасная операция, предлагается также³⁷⁵ отделять влагу от перекиси, растворяя последнюю в легко-

летучем растворителе, например, дихлорметане, затем перекись при охлаждении до минус 10 — минус 15 °C выделяют из раствора.

Кинетические характеристики термического распада перекиси бензоила приведены в табл. 5.2. Образующиеся в первой стадии термического распада бензилоксирадикалы намного стабильнее алкилоксирадикалов и при наличии эффективных акцепторов радикалов реакцию их декарбонилирования до фенольных радикалов можно полностью исключить (о распаде перекиси см. также^{376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000}).

Перекись 2,4-дихлорбензоила : $(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-\text{O})_2$ — белое кристаллическое вещество¹¹⁶. Растворимость перекиси в различных органических растворителях приведена ниже³⁹⁰:

Растворитель	Растворимость (при 20 °C, вс. %)
<i>n</i> -Гептан	0,64
Толуол	10
Хлороформ	20
Диизопротилловый эфир	2,9
Дибутилфталат	2,5
Силиконовая жидкость № 5	0,095

Перекись нерастворима в воде, плохо растворима в ацетоне, хорошо растворима в бензоле, метилметакрилате и винилхлориде.

Синтез перекиси в ацетоне¹¹⁵ приводит к перекиси невысокой степени чистоты и требует очистки перекристаллизацией. Синтез перекиси без растворителя, а также с использованием хлороформа даст низкий выход продукта, тогда как применение диизопротилового эфира позволило⁴⁹⁰ достигнуть почти количественного выхода (суммарный тепловой эффект синтеза составляет 21,5 ккал на 1 моль хлорангидрида). Ввиду высокой чувствительности перекиси к удару и трению ее следует применять в виде раствора в подходящем растворителе и этот раствор высушивать от влаги или смешивать перекись с флегматизатором.

Изучена кинетика термического распада перекиси в бензоле³⁷⁰, толуоле³⁹⁰ и силиконовой жидкости № 5 (см. также табл. 5.2). Перекись разлагается также под действием некоторых металлов, добавок азот- и серосодержащих соединений, под действием сильных кислот и щелочей³⁷⁹.

Перекись 2,4-дихлорбензоила выпускают в виде увлажненного порошка с содержанием воды до 5,1% или в виде паст в различных инертных средах^{377, 378, 379, 437, 438, 440}.

Литература

1. B. C. Brodie, Ann. der Chem. u. Pharm., 108, 79 (1858).
2. B. C. Brodie, Ann. chim. et phys., Ser. 3, 55, 224 (1859).
3. B. C. Brodie, J. Chem. Soc., 17, 271 (1864).
4. R. Sonnenschein, Monats., 7, 522 (1876).
5. H. C. J. H. Geffissen, Deconstitutie der diacylperoxides, Hulst, 1925.
6. O. C. Dermar, M. T. Edmison, Chem. Rev., 57, 77 (1957).

7. А. И. Юрженко, А. С. Заречнюк, С. С. Иванчев, Допов. та повідомлени, Львівськ. ун-т, 2, вып. 9, 86 (1961).
8. Е. А. Майер, Ю. А. Ольдекко, Сборник научных работ института физико-органической химии АН БССР, вып. 8, 1960, стр. 113.
9. Ч. Уоллиг, Свободные радикалы в растворе, Издательство, 1960.
10. A. M. Cluiver, C. F. Richmond, Am. Chem. J., 29, 179 (1903).
11. W. Спорет, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
12. J. d'Ans, W. Friederich, Z. anorg. Chem., 73, 325 (1912).
13. L. Vanino, F. Herzog, Arch. Pharm., 262, 441 (1924).
14. H. Wieland, G. Razuwaev, Ann., 480, 157 (1930).
15. L. S. Silber, D. Swett, J. Am. Chem. Soc., 81, 2364 (1959).
16. В. Л. Антоновский, Ю. М. Печашев, М. Э. Ясельман, Л. Д. Безбородова, Хим. пром., № 1, 29 (1967).
17. F. R. Paulsen, Chem. a. Ind., 1958, 1274.
18. C. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 72, 5426 (1950).
19. A. Bayer, V. Villiger, Ber., 34, 762 (1901).
20. H. A. Shah, F. Leonard, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 537 (1951).
21. Н. С. Цвирков, Н. С. Веледкая, Укр. хим. ж., 28, 1072 (1963).
22. Н. С. Цвирков, М. Б. Фадеев, Выходим. соед., 5, 1002 (1965).
23. H. V. Roshmal, L. Vanino, Ber., 27, 1510 (1894).
24. Н. С. Цвирков, Т. М. Горбатюк, Вестник Львовского ун-та, Сер. хим., № 8, 3 (1965).
25. K. E. Russell, Canad. J. Chem., 38, 1600 (1960).
26. K. E. Russell, J. Am. Chem. Soc., 77, 4814 (1955).
27. C. S. Li, H. W. Hughes, P. A. Giguere, J. Am. Chem. Soc., 83, 1507 (1961).
28. T. Wadner-Lauter, J. Am. Chem. Soc., 74, 1358 (1952).
29. D. F. De Tar, L. A. Carpio, J. Am. Chem. Soc., 77, 6370 (1955).
30. F. D. Greene, J. Kazan, J. Org. Chem., 28, 2168 (1963).
31. H. A. Staal, W. Rohr, F. Graf, Chem. Ber., 98, 1122 (1965).
32. А. И. Хардин, А. И. Шрейберг, А. М. Курдюков, автор. СССР 187753 (1966); Бюл. изобр., № 21 (1966).
33. Angl. пат. 501041 (1962).
34. C. Schroeder, R. Lombard, Bull. Soc. chim. France, 1964, 842.
35. L. Heslinga, W. Schwaiger, Rec. trav. chim., 85, 75 (1966).
36. G. Braun, Org. Syntheses, Col. vol. 1, 431 (1941).
37. Y. Ogata, Y. Furuya, J. Masakawa, J. Am. Chem. Soc., 85, 961 (1963).
38. Y. Ogata, Y. Furuya, K. Aoki, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 838 (1965).
39. I. U. Nef, Ann., 298, 277 (1897).
40. R. C. Freese, R. G. Novy, Am. Chem. J., 27, 161 (1902).
41. P. A. Van der Beeck, Rec. trav. chim., 51, 411 (1932).
42. C. Walling, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc., 73, 2927 (1951).
43. Ю. А. Ольдекко, А. Н. Севченко, И. П. Зытков, Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, ДАН СССР, 128, 1201 (1959).
44. Ю. А. Ольдекко, А. Н. Севченко, И. П. Зытков, Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, сборник научных работ Института физико-органической химии АН БССР, вып. 8, 1960, стр. 13.
45. Ю. А. Ольдекко, А. Н. Севченко, И. П. Зытков, Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, ЖОХ, 31, 2904 (1961).
46. Ю. А. Ольдекко, А. Н. Севченко, И. П. Зытков, А. П. Ельницкий, ЖОХ, 33, 277 (1963).
47. Г. С. Былина, Канд. дисс., Белорусский гос. ун-т, 1964.
48. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Былина, Л. К. Грахович, Л. К. Булоцкий, Ж. Л. Гейф, Ж. орг. хим., 1, 82 (1965).
49. Ю. А. Ольдекко, А. П. Ельницкий, Ж. орг. хим., 2, 1257 (1966).
50. В. М. Согомолян, Н. М. Бейлеря, О. А. Чалтык, Арм. хим. ж., 19, 123 (1960).
51. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Былина, Л. К. Буркина, Ж. орг. хим., 2, 2175 (1966).
52. Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, Ю. А. Ольдекко, Выходим. соед., 8, 1386 (1963).
53. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Былина, С. Ф. Петрашени, в сб. «Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза», Изд. «Наука», 1967, стр. 152.
54. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, Л. К. Буркина, в сб. «Успехи химии органических соединений соединений дифер и аутоокисления», под ред. П. М. Эмануэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 84.
55. F. Ramirez, N. B. Desai, R. B. Mitz, J. Am. Chem. Soc., 83, 492 (1961).
56. F. Ramirez, S. B. Bhatia et al., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Preprints, 9, № 4, D103 (1964); C. A., 64, 12538 (1966).
57. F. Ramirez, S. Bhatia et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 4314 (1964).
58. O. Salinovich, E. A. R. de Stariceo, F. H. Stariceo, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 157 (1966).
59. A. I. Arvia, P. I. Aymonno et al., Angew. Chem., 72, 169 (1960).
60. L. Vanino, E. Uhlfelder, Ber., 33, 1043 (1900).
61. Пат. США 2550358 (1951).
62. L. Vanino, E. Thiele, Ber., 29, 1724 (1896).
63. C. C. Price, R. W. Kell, E. Krebs, J. Am. Chem. Soc., 64, 1193 (1942).
64. C. C. Price, H. Morita, J. Am. Chem. Soc., 75, 3686 (1953).
65. A. Rembaum, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 76, 5375 (1954).
66. Пат. США 2439399 (1944).
67. J. d'Ans, W. Friederich, Z. anorg. Chem., 73, 325 (1912).
68. H. Wieland, T. Plaetz, H. Indest, Ann., 532, 166 (1973).
69. E. S. Shanley, J. Am. Chem. Soc., 72, 1119 (1950).
70. M. S. Kharasch, H. C. MeBay, W. H. Cury, J. Org. Chem., 10, 394, 400 (1945).
71. L. F. Fieser, A. E. Oxford, J. Am. Chem. Soc., 64, 2060 (1942).
72. F. Fichter, H. Spriegelberg, Helv. chim. acta, 12, 1152 (1929).
73. J. E. Diller, J. S. West, J. Org. Chem., 27, 4191 (1962).
74. Пат. США 2773618 (1944).
75. S. Goldschmidt, Ann., 577, 153 (1952).
76. H. Wieland, H. Hove, K. Bärner, Ann., 416, 31 (1926).
77. D. H. Hey, E. W. Walker, J. Chem. Soc., 1948, 2213.
78. F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc., 78, 2246 (1956).
79. Р. Н. Кибальникова, Н. В. Мандрыкина, С. Ю. Сивков, А. И. Шрейберг, в сб. «Материалы научной конференции», т. 2, Химия и хим. технология, Волгоградский политехнический институт, Волгоград, 1965, стр. 100.
80. F. Fichter, J. Rosenzweig, Helv. chim. acta, 18, 238 (1935).
81. H. Hart, D. H. Wymon, J. Am. Chem. Soc., 81, 4891 (1959).
82. A. M. Cluiver, A. C. Houghton, Am. Chem. J., 32, 43 (1904).
83. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 63, 526 (1941).
84. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 64, 1621 (1942).
85. Анг. пат. 806619 (1958).
86. Ю. А. Ольдекко, А. П. Ельницкий, Ж. орг. хим., 1, 876 (1965).
87. P. Bartlett, K. Wozaki, J. Am. Chem. Soc., 69, 2299 (1947).
88. Е. Б. Милова, Т. Г. Журавлева, И. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Выходим. соед., 6, 413 (1964); Е. Б. Милова, Т. Г. Журавлева, Выходим. соед., 6, 1035 (1964); Е. Б. Милова, Л. В. Замойская, Выходим. соед., 7, 670 (1965).

9. Герм. пат. 637814 (1933).
90. L. Horner, B. Ander, Chem. Ber., 95, 2470 (1962).
91. F. Jucaska, R. Chromesek, Chem. Prum., 6(31), 27 (1956).
92. Чехосл. пат. 88810 (1955).
93. Чехосл. пат. 85196 (1955).
94. Авт. свид. СССР 164275 (1964); Бюлл. изобр., № 15 (1964).
95. R. D. Schuetz, F. M. Gruen et al., J. Heterocyclic Chem., 3, 184 (1966).
96. R. Schuetz, D. Teller, J. Org. Chem., 27, 410 (1962).
97. J. W. Breitenbach, H. Karlinger, Monats., 80, 729 (1949).
98. N. A. Milas, McAlevy, J. Am. Chem. Soc., 56, 1219 (1934).
99. A. Cittadini, R. Paolillo, Chim. ind. (Milan), 41, 980 (1959).
100. J. K. Kocki, R. Mosadler, J. Org. Chem., 30, 1134 (1965).
101. H. Heri, R. A. Cipriani, J. Am. Chem. Soc., 84, 3697 (1962).
102. S. Goldschmidt, L. Beer, Ann., 641, 40 (1961).
103. S. Goldschmidt, K. Dachs, Chem. Ber., 88, 523 (1955).
104. Р. И. Кибальникова, А. М. Курдюков, А. И. Шрейберт, в сб. «Материалы научной конференции, Волгоградский политехнический институт, т. 2, Химия и химическая технология, Волгоград, 1965, стр. 97.
105. J. K. Kocki, J. Am. Chem. Soc., 85, 1958 (1963).
106. Англ. пат. 958067 (1964).
107. J. K. Kocki, R. V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc., 87, 1508 (1965).
108. M. Ford, D. Mackay, J. Chem. Soc., 1958, 1280.
109. N. Milas, P. Palagiatakis, J. Am. Chem. Soc., 62, 1878 (1940).
110. R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Taney, J. Am. Chem. Soc., 85, 3483 (1963).
111. R. C. Lamb, J. G. Pacifici, P. W. Ayers, J. Org. Chem., 30, 3099 (1965).
112. F. Richter, R. Zumburn, Helv. chim. acta, 10, 860 (1927).
113. K. Schwetlich, Tetrahedron, 22, 785, 793 (1966).
114. Ч. Прайс, Э. Кребе, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательств, 1952, стр. 376.
115. F. Richter, M. Adler, Helv. chim. acta, 9, 287 (1926).
116. A. T. Blomquist, A. J. Buselli, J. Am. Chem. Soc., 73, 3883 (1951).
117. F. D. Greene, W. Adam, J. Org. Chem., 29, 136 (1964).
118. J. E. Leffler, R. D. Faulkner, C. C. Petropoulos, J. Am. Chem. Soc., 80, 5435 (1958).
119. M. Mingin, K. Pausaker, Austral. J. Chem., 18, 821 (1965).
120. L. Vanino, Ber., 30, 2004 (1897).
121. Р. И. Милотинская, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 28, 797 (1954).
122. N. A. Milas, Encyclopedia of Chemical Technology, v. 10, 1953, p. 38.
123. A. Le Berre, Y. Bergulz, Bull. Soc. chim. France, 1956, 2368.
124. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Билина, авт. свид. СССР 170952 (1965); Бюлл. изобр., № 10 (1965).
125. D. Denney, M. A. Greenbaum, J. Am. Chem. Soc., 79, 970 (1957).
126. Г. А. Разумов, Ю. А. Ольдекко, В. Латкина, ЖОХ, 20, 1110 (1956).
127. J. D'Ans, J. Matther, W. Busse, Angew. Chem., 65, 57 (1953).
128. G. Gregor, E. Pavlačka, Chem. prum., 14, 299 (1964).
129. Ю. А. Ольдекко, А. П. Ельницкий, ЖОХ, 34, 3478 (1964).
130. G. Ayrey, C. G. Moore, J. Chem. Soc., 1956, 1356.
131. T. Yosida, Bull. Chem. Soc., Japan, 23, 209 (1950).
132. D. B. Denney, D. Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., 82, 1889 (1960).
133. F. Richter, O. Leupin, Helv. chim. acta, 21, 616 (1938).
134. J. E. Leffler, C. C. Petropoulos, J. Am. Chem. Soc., 79, 3068 (1957).
135. J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., 72, 87 (1950).
136. W. E. Cass, J. Am. Chem. Soc., 72, 4915 (1950).
137. F. D. Greene, G. R. Van Norman et al., J. Org. Chem., 25, 790 (1960).
138. L. Vanino, E. Uhlfelder, Ber., 37, 3624 (1904).
139. J. E. Guillet, T. R. Walker et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Developm., 3, 257 (1964).
140. И. В. Сукманская, А. И. Юрженко, ЖОХ, 30, 2108 (1960).
141. Англ. пат. 986891 (1962).
142. D. F. De Tar, C. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 79, 3041 (1957).
143. P. D. Bartlett, F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc., 76, 1028 (1954).
144. M. S. Kharasch, E. Engelmann, W. U. Urry, J. Am. Chem. Soc., 65, 2428 (1943).
145. S. Gambaryan, Ber., 42, 3557, 4003 (1909).
146. К. И. Иляков, И. В. Христоу, К. П. Гриняко, ЖОХ, 22, 2126 (1952).
147. T. W. Koenig, I. C. Martin, J. Org. Chem., 29, 1520 (1964).
148. R. C. Lamb, L. P. Spadalis et al., J. Org. Chem., 31, 147 (1966).
149. R. C. Lamb, F. F. Rogers et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 2635 (1962).
150. C. P. Markey, R. L. Frank, E. Prii, J. Am. Chem. Soc., 65, 1647 (1943).
151. D. F. De Tar, G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 78, 4296 (1956).
152. H. H. Lau, H. Hart, J. Am. Chem. Soc., 81, 4897 (1959).
153. C. Walling, H. N. Moulden et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 518 (1965).
154. W. G. Dauben, R. K. Adams, J. Am. Chem. Soc., 70, 1759 (1948).
155. E. F. Fieser, R. B. Tourner, J. Am. Chem. Soc., 69, 2338 (1947).
156. C. Beaudet, Helv. chim. acta, 30, 1804 (1947).
157. E. F. Fieser, E. M. Chamberlin, J. Am. Chem. Soc., 70, 71 (1948).
158. S. Goldschmidt, M. Minsinger, Chem. Ber., 87, 956 (1954).
159. Чехосл. пат. 100804 (1964).
160. Япон. пат. 7460 (1962).
161. Пат. США 2771492 (1956).
162. Пат. ГДР 38072 (1965).
163. S. J. Cristol, J. R. Douglass et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 1829 (1960).
164. Д. Г. Победимский, С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 602.
165. D. F. De Tar, J. C. Howard, J. Am. Chem. Soc., 77, 4393 (1955).
166. D. B. Denney, R. L. Ellsworth, D. L. Deuney, J. Am. Chem. Soc., 86, 1118 (1964).
167. G. Schroeder, R. Lombard, Bull. Soc. chim. France, 1964, 1603.
168. G. Smets, W. Van Rillaer, J. Polymer Sci., A2, 2417, 2423 (1964).
169. I. Boeseken, H. Gelissen, Rec. trav. chim., 43, 809 (1924).
170. H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., 58, 285 (1925).
171. H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., 58, 765 (1925); 58, 664 (1925).
172. Р. И. Ней, N. A. Waters, Chem. Rev., 21, 169 (1937).
173. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, N.Y., 1954.
174. Я. К. Сыркин, И. И. Монсеев, Усп. хим., 29, 425 (1960).
175. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964.
176. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», 1966.
177. J. Smid, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 29, 432 (1958).
178. T. W. Koenig, J. C. Martin, J. Org. Chem., 29, 1520 (1964).
179. K. F. O'Driscoll, P. J. White, J. Polymer Sci., A3, 283 (1965).
180. R. C. Lamb, J. G. Pacifici, P. W. Dyers, J. Am. Chem. Soc., 87, 3928 (1965).

181. E. I. Blyden, F. R. S. Lloyd, H. A. Lloyd, Proc. Roy. Soc., A275 465 (1963).
182. Д. Я. Шляпиктох, О. Н. Карлухия, Л. М. Пастинков, И. В. Захаров, А. А. Вичутинская, Н. Ф. Цыганов, Химический синтез: методы исследования модальных химических процессов, Изд. «Наука», 1963.
183. P. Hrabak, M. Vasek, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 573 (1965).
184. В. А. Кронгауз, И. Н. Васильев, Кинетика химии, 4, 67, (1963).
185. В. А. Кронгауз, Теорет. и экпер. хим., 1, 793 (1955).
186. C. Walling, M. S. Gibian, J. Am. Chem. Soc., 87, 3414 (1965).
187. С. С. Иванчен, А. И. Юрженко, А. Ф. Луковничко, С. И. Пердурова, Ю. Н. Гаж, ДАН СССР, 171, 891 (1965).
188. I. Bevington, Trans. Faraday Soc., 54, 134 (1958).
189. E. D. Greene, W. Adam, J. E. Cantrill, J. Am. Chem. Soc., 83, 3461 (1961).
190. S. Goldschmidt, H. Späth, L. Beer, Ann., 613, 1 (1961).
191. S. Oae, T. Kashiwagi, S. Kusaka, Chem. a. Ind., 1963, 1951.
192. D. F. De Tar, C. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 79, 3045 (1957).
193. J. Smid, A. Rembaum, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 78, 3315 (1956).
194. H. Shine, J. Waters, D. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 85, 3613 (1963).
195. W. Heun, L. Reijbenbach, F. R. Eirich, J. phys. Chem., 66, 1591 (1962).
196. M. Levy, M. Steinberg, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 76, 5978 (1954).
197. T. W. Koenig, W. D. Brewer, Tetrahedron Letters, 1963, 2773.
198. J. R. Nash, W. H. Hamill, R. R. Williams, J. Phys. Chem., 69, 823 (1965).
199. S. D. Ross, M. A. Finegan, J. Am. Chem. Soc., 73, 2176 (1951).
200. O. J. Walker, G. L. E. Wolf, J. Chem. Soc., 1937, 1132.
201. A. I. Lowell, J. R. Price, J. Polymer. Sci., 43, 1 (1959).
202. A. Rembaum, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 23, 253 (1955).
203. В. И. Галибей, С. Г. Ерикова, С. С. Иванчен, А. И. Юрженко, Укр. хим. ж., 33, 191 (1967).
204. А. И. Юрженко, С. С. Иванчен, В. И. Галибей, ДАН СССР, 140, 1348 (1961).
205. С. С. Иванчен, А. Ф. Гук, В. Я. Шляпиктох, ДАН СССР, № 2, 196 (1966).
206. J. W. Cywinski, Reinforced Plastics, № 2, 10 (1951).
207. W. Housberg, I. E. Leffler, J. Org. Chem., 25, 733 (1961).
208. K. Nuzaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 63, 1836 (1946).
209. W. E. Coss, J. Am. Chem. Soc., 68, 1076 (1946).
210. H. MacClure, E. Robertson, C. Sutherland, Canad. J. Res., B20, 103 (1942).
211. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 72, 3737 (1950).
212. Н. С. Цветков, Н. С. Беленская, Укр. хим. ж., 33, 386 (1967).
213. G. B. Gill, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1953, 993.
214. C. E. H. Bawn, S. M. Mellish, Trans. Faraday Soc., 47, 1216 (1951).
215. G. B. Gill, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1963, 7127.
216. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчен, ДАН СССР, 140, 1348 (1961).
217. W. R. Foster, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1932, 2462.
218. G. B. Gill, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1933, 830.
219. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., 52, 63 (1956).
220. C. H. Bamford, E. F. T. Waite, J. Chem. Soc., 1959, 1860.
221. R. Rado, M. Lazet, J. Polymer Sci., 43, 257 (1959).
222. G. S. Hammond, L. M. Soffer, J. Am. Chem. Soc., 72, 4711 (1950).
223. Г. П. Гладыхин, П. Е. Мессерле, Г. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 168, 1093 (1966); П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, С. П. Гладыхин, ДАН СССР, 166, 158 (1966).
224. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 39, 493 (1959).
225. F. Severini, M. Paguraro, Chim. ind., 47, 1303 (1965).
226. R. C. Lamb, J. C. Pacifici, J. Am. Chem. Soc., 86, 914 (1964).
227. J. E. Leffler, A. F. Wilson, J. Org. Chem., 25, 424 (1960).
228. P. D. Bartlett, J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., 72, 3030 (1950).
229. Y. Okada, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 64, 307 (1961).
230. D. F. De Tar, R. C. Lamb, J. Am. Chem. Soc., 81, 122 (1959).
231. D. F. Doehner, O. L. Magell, Modern Plastics, № 2, 142 (1959).
232. F. G. Edwards, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 72, 1265 (1950).
233. D. B. Denney, D. G. Denney, J. Am. Chem. Soc., 79, 4606 (1957).
234. D. H. Denney, J. Am. Chem. Soc., 78, 590 (1956).
235. Л. С. Богуславская, Усп. хим., 34, 1199 (1965).
236. I. T. Edward, H. S. Chang, S. A. Samad, Canad. J. Chem., 40, 804 (1962).
237. D. F. Denney, T. M. Valega, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 86, 46 (1964).
238. Г. А. Разуваев, П. С. Вязанкин, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Чернышева, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 238.
239. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая-Щепеткова, О. С. Дьячкова, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Чернышева, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 258.
240. В. И. Ляткевич, Г. А. Разуваев, в сб. «Химия перекисных соединений», под ред. И. И. Чернышева, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 303.
241. Г. А. Разуваев, П. А. Карташова, Л. С. Богуславская, Ж. орг. хим., 1, 1926 (1965).
242. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, Ж. орг. хим., 2, 1312 (1966).
243. Н. А. Карташова, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1966.
244. D. B. Denney, D. Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., 84, 2455 (1962).
245. С. Гамбарян, Л. Казарян, ЖОХ, 3, 222 (1933).
246. S. Gamberjan, Ber., 58, 1775 (1925).
247. S. Gamberjan, O. Clattician, Ber., 60, 390 (1927).
248. L. Horner, H. Schenk, Angew. Chem., 61, 411 (1949).
249. L. Horner, W. Kirmer, Ann., 597, 66 (1955).
250. C. Walling, N. Indicator, J. Am. Chem. Soc., 80, 5814 (1958).
251. E. L. Koss, E. B. Мазовская, Выпущенные соед., АН, 750 (1969).
252. R. Huisgen, F. Bauerlein, Ann., 630, 138 (1960).
253. C. Walling, Z. Cekovic, J. Am. Chem. Soc., 89, 6681 (1967).
254. И. Imoto, T. Otsu, K. Kikura, J. Polymer Sci., 13, 475 (1955).
255. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromol. Chem., 16, 10 (1955).
256. M. Imoto, S. Choe, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 58, 451 (1955); J. Polymer Sci., 15, 485 (1955).
257. О. А. Частыкин, в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», под ред. В. И. Кордатычева, И. М. Змазала, Изд. АН СССР, 1955, стр. 354.
258. О. А. Частыкин, Е. Н. Антанасьян, А. А. Саркисян, Г. А. Маркатын, Д. С. Гайдарян, ЖФХ, 32, 2601 (1958).
259. G. Favini, Gazz. chim. Ital., 89, 2121 (1959).
260. Р. И. Мизютинская, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 34, 403 (1960).
261. В. Л. Антоновский, Л. Д. Бибороднова, ЖФХ, 42, 351 (1968).
262. J. Okada, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 65, 1085 (1962).

263. J. Okada, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **66**, 1317 (1963).
264. В. М. Согомонов, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *ДАН АрмССР*, **34**, № 5, 201 (1962).
265. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, В. М. Согомонов, Э. Р. Саруханян, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эммуэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 272.
266. В. М. Согомонов, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, **19**, 391 (1966).
267. В. М. Согомонов, О. А. Чалтыкян, в сб. «Химия перекисных соединений» под ред. И. И. Чернышова, Г. А. Разуваева и др., Изд. АН СССР, 1963, стр. 270.
268. Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *ДАН АрмССР*, **38**, 285 (1964).
269. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, С. А. Акопян, в сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Эммуэля и др., Изд. «Химия», 1969, стр. 265.
270. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, **19**, 128 (1966).
271. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, *ДАН АрмССР*, **43**, 108 (1966).
272. F. Hgback, M. Vacek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 573 (1965).
273. K. E. O'Driscoll, R. F. Lyons, R. Patsida, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1567 (1965).
274. I. Okada, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Eng. Sec.*, **65**, 1081 (1952).
275. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Изв. АН АрмССР, Сер. хим.*, **16**, 527 (1963).
276. S. Kashino, Y. Mugino, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2091 (1967).
277. L. Horner, R. Scherl, *Ann.*, **573**, 85 (1951).
278. I. Okada, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **63**, 1079 (1952).
279. K. E. O'Driscoll, E. Richezza, *Makromol. Chem.*, **47**, 15 (1961).
280. L. Horner, C. Beitzel, *Ann.*, **570**, 175 (1953).
281. J. E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3909 (1950).
282. L. Horner, W. Kirmse, *Ann.*, **597**, 48 (1953).
283. W. B. Geiger, *J. Org. Chem.*, **23**, 298 (1958).
284. R. Augustine, *J. Org. Chem.*, **28**, 591 (1963).
285. R. B. Ray, G. A. Swan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 427 (1966).
286. C. W. Carr, C. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4106.
287. J. T. Edward, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1465.
288. J. T. Edward, S. A. Samad, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1027 (1963).
289. M. Szwarc, J. Smid, *J. Chem. Phys.*, **27**, 421 (1957).
290. L. Horner, *Ann.*, **566**, 69 (1950).
291. L. Horner, *J. Polymer Sci.*, **18**, 438 (1956).
292. С. Д. Ставров, Г. Н. Пирегудов, М. Ф. Маргаришвиз, *ДАН СССР*, **157**, 636 (1964).
293. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, *ЖФХ*, **42**, 1436 (1968).
294. L. Horner, W. Jurgelcit, *Ann.*, **591**, 133 (1955).
295. M. A. Greenbaum, D. B. Denny, A. K. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2553 (1956).
296. L. Horner, *Angew. Chem.*, **68**, 473 (1956).
297. M. Karulsky, K. H. Pausaker, *Austral. J. Chem.*, **11**, 336 (1958).
298. C. Walling, R. B. Hodgdon, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 228 (1958).
299. J. J. Batton, M. F. R. Mulcahy, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2559, 2949.
300. J. J. Batton, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4687.
301. V. P. Bhatia, K. B. L. Mathur, *Tetrahedron Letters*, 1966, 4057.
302. H. Inoue, O. Shimataga, K. Takamizawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1958 (1962).
303. M. S. Kharasch, A. Fono, *J. Org. Chem.*, **24**, 606 (1959).
304. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1572, 1579 (1962).
305. J. K. Kochi, *Tetrahedron*, **18**, 483 (1962).
306. J. K. Kochi, R. D. Gilliom, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 6251 (1964).
307. C. Walling, A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2381 (1963).
308. J. K. Kochi, B. M. Graybill, M. Kutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5257 (1964).
309. S. Hasegawa, N. Nishimura et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 775, 1323 (1953); **36**, 522 (1953).
310. R. I. Ogg, H. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **57**, 925 (1953).
311. Г. А. Разуваев, Ю. А. Олядекко, Л. Н. Грозов, *ЖОХ*, **23**, 589 (1953).
312. Г. А. Разуваев, В. Н. Латышева, *ЖОХ*, **28**, 2233 (1958).
313. В. Н. Латышева, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, 1958.
314. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затея, *ДАН СССР*, **127**, 348 (1953).
315. В. Н. Латышева, Сборник трудов Института физико-органической химии АН ВССР, вып. 8, 1961, стр. 58.
316. В. Н. Латышева, О. Н. Нуретдинова, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 1, 1960, стр. 110.
317. Г. А. Разуваев, В. Н. Морыганов, Е. П. Длин, Ю. А. Олядекко, *ЖОХ*, **24**, 262 (1951).
318. W. P. Neumann, K. Rühmann, R. Sommer, *Angew. Chem.*, **77**, 733 (1965).
319. G. R. Svoboda, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2713 (1964).
320. F. D. Greene, W. W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3132 (1958).
321. F. D. Greene, W. W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 893 (1960).
322. F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2250 (1956).
323. F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1503 (1959).
324. А. П. Хардин, А. М. Курдюков, А. Н. Шрейберт, авторская СССР 184/67 (1965); *Бюлл. изобр.*, № 14 (1966); А. М. Шрейберт, А. П. Хардин, А. М. Курдюков, Е. Н. Елсаков, В. И. Ермаченко, Р. И. Кибальников, Е. Г. Тихонова, *Ж. орг. хим.*, **4**, 1699 (1968).
325. M. Matto, D. A. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2679.
326. А. П. Терентьев, Г. Г. Дарикина, Е. А. Бондаревская, *ЖАХ*, **21**, 355 (1966).
327. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлик, Н. В. Пихиоров, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1959, 131.
328. C. E. Castro, W. C. Kray, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4447 (1966).
329. А. Тарудан, С. Данин, О. Такава, *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **13**, 127 (1966); *РЖХим*, 1966, реф. 2Ж82.
330. S.-O. Lawesson, T. Bush, *Acta chem. scand.*, **13**, 1716 (1959).
331. S.-O. Lawesson, *Acta chem. scand.*, **15**, 260 (1961).
332. S.-O. Lawesson, C. Frisell et al., *Tetrahedron*, **19**, 1229 (1963).
333. S.-O. Lawesson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4230 (1959).
334. L. P. Kuhn, *Chem. Ing. News*, **26**, 3197 (1948).
335. Пат. США 2458207 (1949).
336. E. Shalley, *Chem. Eng. News*, **27**, 175 (1949).
337. Organic Peroxides, Novad J. Ltd., London, 1959 (проект).
338. Проект фирмы Noury and Van der Lande, NY.
339. J. R. Slagter, H. J. Shinn, *J. Org. Chem.*, **24**, 107 (1959).
340. M. Szwarc, in *Peroxide Reaction Mechanisms*, J. O. Edwards (ed.), Intersc. Publ., N.Y., 1962, p. 153.
341. M. Szwarc, L. Herk, *J. Chem. Phys.*, **29**, 438 (1958).
342. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Drey, *J. Org. Chem.*, **10**, 386 (1945).
343. M. J. Goldstein, *Tetrahedron Letters*, 1964, 1601.

344. L. Jaffee, E. J. Prosen, M. Swartz, *J. Chem. Phys.*, **27**, 416 (1957).
345. L. Herk, M. Feid, M. Swartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2098 (1961).
346. H. J. Shine, D. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2782 (1961).
347. M. Levy, M. Swartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5981 (1954).
348. A. Rembaum, M. Swartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3486 (1955).
349. T. C. Vogt, W. H. Hamill, *J. Phys. Chem.*, **67**, 292 (1963).
350. Alperox, Wallace and Tiernan Inc., GMBH (проект).
351. Lazro, Noury and Van der Lande, NV (проект).
352. E. Ferraris, *Materie plast. ed elastomeri*, **30**, 234 (1964).
353. Organic Peroxides, Nippon Oils and Fats Co., Ltd. (проект).
354. Пат. США 2927084 (1960).
355. T. Azumi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 1016 (1957).
356. T. Azumi, Y. Akada, T. Yamamoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 307 (1957).
357. W. R. Jorissen, *Z. phys. Chem.*, **22**, 34 (1897).
358. Н. Касаточкина, С. Перлина, К. Аблезова, ДАН СССР, **47**, 37 (1953).
359. W. A. Roth, R. Lassa, *Ann.*, **441**, 48 (1925).
360. J. W. Breitenbach, J. Derkosch, *Monatsh.*, **81**, 689 (1950).
361. P. F. Oesper, C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 768 (1942).
362. B. C. Brodie, *Ann.*, **129**, 282 (1861).
363. A. Milliet, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **12**, 391 (1862).
364. M. Milson, *Atti R. Accad. Sc. Torino*, **72**, I, 425 (1937).
365. G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, M. Sax, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 949 (1944).
366. З. А. Роговин, М. Н. Николаева, *ЖФХ*, **20**, 753 (1946).
367. Lucidol, Noury and Van der Lande, NV (проект).
368. Проект фирмы Oxydo, GMBH ABT Lucidol-produkte.
369. Проект фирмы Laporte Chemical Ltd.
370. B. Raskai, M. Nadasy, M. Kovacs et al., *A Nélézvegyipari Kutató Intézet Közleményei*, **1**, № 3-4, 303 (1959).
371. Англ. пат. 374692 (1946).
372. Пат. США 2858280 (1958).
373. Пат. ГДР 29143 (1964).
374. Пат. США 2453070 (1948).
375. Г. А. Разувьев, Б. Г. Затева, Г. Г. Перухов, ДАН СССР, **130**, 336 (1960).
376. Г. А. Разувьев, Б. Г. Затева, *ЖОХ*, **33**, 473 (1963).
377. R. Radn, *Chem. Zvesti*, **19**, 46 (1965).
378. C. Walling, J. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4786 (1957).
379. Purkadux S.D., Novadel Ltd. (проект).
380. В. И. Агдоловский, Е. Н. Набережная, *Хим. пром.*, № 3, 170 (1969).
381. J. H. Nergas, A. J. Arvia et al., *Z. phys. Chem.*, **28**, 250 (1961).
382. D. H. Hey, M. J. Perkins, G. H. Williams, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 83.
383. W. B. Warden, *India Rubber World*, **111**, 309 (1944).
384. В. И. Агдоловский, в сб. «Синтез и исследование эффективности химических — добавок для полимерных материалов», Тамбов, изд. «Тамбовская правда», 1969, стр. 734.
385. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Б. М. Согохонян, Ф. О. Карапетян, Ф. О. И. Мулик-Оганджян, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 53.
386. Е. И. Милославская, Л. В. Замойская, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 66.

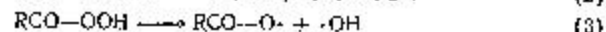
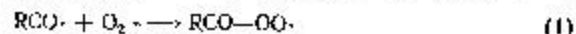
387. Н. С. Цветкина, Р. Ф. Марковская, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 76.
388. Е. Д. Вишневская, К. И. Иванов, Р. Разоренов, Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей, изд. Ереванского гос. ун-та, 1968, стр. 101.
389. Е. Б. Милославская, в сб. «Успехи химии органических перекисей соединений и аутоокисления», под ред. Н. М. Змануэля и др., изд. «Химия», 1969, стр. 256.
390. Ю. А. Ольдекко, Г. С. Былина, М. С. Матвеевская, *Ж. орг. хим.*, **4**, 555 (1968).
391. G. Creig, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2196 (1967).
392. D. F. Da Tar, R. A. J. Long et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4051 (1967); D. F. Da Tar, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4051 (1967).
393. Е. Т. Денисров, С. С. Иванова, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 1500.
394. Ю. А. Ольдекко, А. П. Ельницкий, С. Ф. Петрашкевич, А. А. Карабая, Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, № 2, 80 (1968).
395. Англ. пат. 953057 (1962).
396. Н. Н. Борисова, Л. А. Бадюкская, В. Г. Кульневич, *Химия перекисей*, **1968**, 752.
397. J. K. Kochi, A. Bemis, *Tetrahedron*, **24**, 5999 (1968).
398. Л. С. Кобрин, Г. Г. Яковсон, Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим., № 12 (147), 76 (1968).
399. R. L. Talbot, *J. Org. Chem.*, **33**, 2095 (1968).
400. R. C. Lamb, J. R. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5034 (1969).
401. H. Yano, K. Shima et al., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A3**, 853 (1969).
402. Франц. пат. 1473143 (1967).
403. H. C. Haas, N. W. Schuler, H. S. Kulesinski, *J. Polymer Sci. A*, **5**, 2264 (1967).
404. Ю. А. Ольдекко, А. П. Ельницкий, С. И. Пудай, Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, № 3, 117 (1968).
405. V. J. Karpovitzky, *Chem. et ind.-gen. chim.*, **98**, 363 (1963).
406. G. Sosnovsky, D. J. Rawlison, *J. Org. Chem.*, **33**, 2325 (1968).
407. J. E. Guillet, J. C. Gilmer, *Canad. J. Chem.*, **47**, 4405 (1969).
408. С. С. Иванова, А. И. Юрженко, А. Ф. Луквичков, Ю. Н. Гак, С. М. Казан, *Терм. и экстр. хим.*, **4**, 789 (1968).
409. J. K. Kochi, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3940 (1969).
410. T. Kashiwagi, K. Fujimori et al., *Tetrahedron*, **26**, 3639 (1970).
411. Л. Г. Ерменко, Ф. Я. Нацабулия, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 686.
412. H. C. Box, E. Hudzinski, H. C. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5305 (1970).
413. J. C. Martin, J. H. Hargis, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5399 (1969).
414. T. Koenig, R. Wielesek, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2551 (1969).
415. T. Koenig, G. Cruthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2562 (1969).
416. J. M. Taylor, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6904 (1967).
417. T. Kashiwagi, S. Oae, *Tetrahedron*, **26**, 3631 (1970).
418. T. Kashiwagi, S. Kozuka, S. Oae, *Tetrahedron*, **26**, 3619 (1970).
419. W. A. Pryor, K. Smith, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **3**, № 4, 235 (1969).
420. W. A. Pryor, K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3403 (1970).
421. Пат. ФРГ 1905915 (1963).
422. Япон. пат. 13685 (1969).
423. P. Lewis, G. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 120.
424. W. F. Smith, *Tetrahedron*, **25**, 2071 (1969).
425. А. И. Шрейберт, Н. Н. Елсаков, А. П. Хардин, В. Н. Ермаченко, *Ж. орг. хим.*, **3**, 1755 (1967).
426. J. C. Martin, J. W. Taylor, E. H. Drew, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 129 (1967).

428. M. Lustig, J. K. Ruff, Chem. Comm., 1967, 870.
 429. T. Suehiro, H. Tsuruta, S. Iihina, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 674 (1967).
 430. Польша, пат. 53432 (1967); С. А., 67, 99868 (1967).
 431. Голланд, пат. 661538 (1968); С. А., 70, 4967 (1969).
 432. T. Nakata, K. Tokumaru, O. Shimamura, Tetrahedron Letters, 1967, 3303.
 433. M. Sax, R. K. McMillan, Acta Cryst., 22, 281 (1967).
 434. Пат. США 3502701 (1970).
 435. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, Р. И. Кибальникова, В. И. Ермаченко, Ж. орг. хим., 6, 466 (1970).
 436. Acetylperoxide 25% Solution, Luperc Organic Peroxides, Product Bulletin Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
 437. Polymerisation Initiators, Polymerisation Accelerators, Atkylseries, Elektrochemische Werke München.
 438. Luperc Wet, Luperc Organic Peroxides, Product Bulletin, Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
 439. Luperc ODB, Luperc CST — Luperc Organic Peroxides, Product Bulletin, Wallace and Tiernan Chemie GMBH.
 440. C. Walling, H. P. Waits et al., J. Am. Chem. Soc., 62, 4927 (1970).
 441. F. D. Green, H. P. Stein et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 2180 (1964).
 442. J. W. Taylor, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 88, 3650 (1966).
 443. C. G. Swain, L. J. Schaad, A. J. Kresge, J. Am. Chem. Soc., 80, 5313 (1958).
 444. В. А. Кронгауз, И. Н. Васильев, Кинетика и катализ, 4, 204 (1963).
 445. J. J. G. Cadogan, Quart. Rev., 16, 266 (1962).
 446. Р. Ф. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, Изд. «Мир», 1967.
 447. C. Walling, M. S. Pearson, In «Topics in Phosphorus Chemistry», v. 3, E. I. Griffith, M. Grayson (eds.), Interscience, N. Y., 1966, p. 18.
 448. A. J. Bingle, J. J. Cadogan, P. J. Bingle, J. Chem. Soc., 1963, 1527.
 449. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 2720.
 450. Д. Г. Победимский, Канд. дисс., Ин-т хим. физики, 1969.
 451. J. E. Leffler, R. G. Zerr, J. Am. Chem. Soc., 92, 3713 (1970).
 452. Org. Syntheses, Coll. vol. I, 422 (1932).
 453. M. S. Kharasch, M. T. Gladstone, J. Am. Chem. Soc., 65, 15 (1943).
 454. A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, Disc. Faraday Soc., 22, 97, 104 (1956).

Ацилгидроперекиси или перкислоты (надкислоты) $\text{RCO}-\text{OOH}$ можно рассматривать как перекисные аналоги органических кислот или как моноацилпроизводные перекиси водорода.

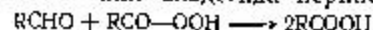
1. Методы получения

Окисление альдегидов. Окисление альдегидов до перкислот — типичная полная реакция^{6, 9, 20, 208}, инициируемая азоном^{10-12, 42}, солями металлов переменной валентности (Co, Cu, Fe)^{14, 16, 21, 45-47}, УФ-облучением^{18, 17, 48}, протекает по схеме^{21, 212}:



Восстановительное разветвление идет как с участием других молекул, например, растворителя, так и без их участия. При окислении замещенных бензальдегидов¹⁹ электронодонорные заместители в бензольном ядре ослабляют связь $\text{CO}-\text{H}$ и увеличивают значение константы скорости реакции (2). Большое влияние на селективность окисления альдегидов оказывает природа растворителя^{13, 17, 20}.

Основными побочными процессами при автоокислении альдегидов, наряду с термическим распадом образующейся перкислоты, является реакция окисления альдегида перкислотой:



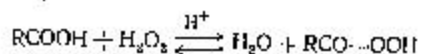
При окислении алифатических альдегидов, в том числе уксусного альдегида, имеет место образование стабильного перекисного аддукта из перуксусной кислоты и ацетальдегида²¹⁻²³, строение которого, как установлено^{23, 24, 27, 33, 34}, отвечает α -оксиэтилпер-

* Обзоры — см. 1-7.

ацетату (с внутримолекулярной водородной связью)*. При окислении ароматических альдегидов аддукт типа перацета, образование которого предполагалось ранее^{25, 26}, не получается.

На основе реакций окисления уксусного альдегида с учетом реакций синтеза и распада α -оксипероацетата (см. стр. 355) созданы две основные промышленные схемы получения перуксусной кислоты^{14, 27-29}, включающие жидкофазное (а) или паровое (б) окисление ацетальдегида.

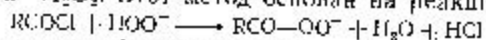
Ацилирование перекиси водорода карбоновыми кислотами. Этот метод получения перкислот (реакцию проводят в присутствии кислотных катализаторов) является наиболее универсальным, причем получающиеся перкислоты легко отделяются от реакционной смеси. Реакция имеет первый кинетический порядок и по карбоновой кислоте, и по перекиси водорода²⁷⁻²⁹. Реакция ацилирования H_2O_2 карбоновыми кислотами обратима^{25, 26, 127}:



Логарифмы констант скоростей прямой и обратной реакций линейно меняются с изменением функции кислотности среды^{27, 28}. Огата^{27, 28} считает, что в условиях синтеза карбоновая кислота про-

тонируется с образованием иона $RC(OH)_2^+$, который и ацилирует перекись водорода. С помощью метки ^{18}O было установлено²⁹, что реакция протекает без разрыва пероксидной связи исходной перекиси водорода. Гидролиз в $H_2^{18}O$ перкислот, синтезированных из $HC^{18}OOH$, а также из $CH_3C^{18}OOH$ и H_2O_2 , привел к немеченой перекиси водорода, т. е. и при синтезе, и при гидролизе перкислот рашщляется связь $RCO-O$ ²⁹.

Действие на галогенангидриды щелочных растворов H_2O_2 . Этот метод основан на реакции



В результате дальнейшего ацилирования перкислотного аниона наряду с перкислотами образуются и диацилперекиси. Однако, проводя реакцию в смешанных растворителях³⁰⁻³², можно избежать побочного образования диацилперекисей. Добавки сульфата магния позволяют проводить синтезы с высоким выходом при комнатной температуре³³. Использование *трет*-амилового или *трет*-бутилового спиртов в качестве растворителя также обеспечивает высокий (90%-ный) выход чистых перкислот^{34, 35}, тогда как в тех же условиях но без растворителя, получается смесь перкислоты и диацилперекиси³⁶.

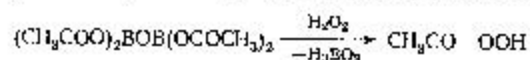
На хлорангидриды можно действовать и сухой перекисью натрия в безводном органическом растворителе³⁷.

Перкислоты получают и при действии перекиси водорода на ангидриды кислот^{35, 39}. Этот метод наиболее удобен для синтеза моно-

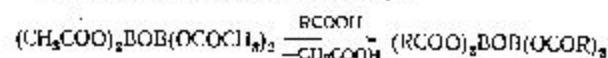
* Реакция ацетальдегида с перуксусной кислотой в растворе обратима²⁶; вероятно, поэтому α -оксипероацетат способен эпоксилировать непредельные соединения³⁰.

перпроизводных двусоксных кислот (фталевой, янтарной и др.)^{25, 26, 211, 215}. Здесь так же, как и при синтезах из хлорангидридов, с понижением температуры синтеза и ростом pH степень конверсии увеличивается.

Действие на пироборангидраты безводной H_2O_2 . Этим путем получают перуксусную кислоту и ее гомологи^{40, 41}:

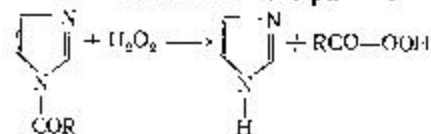


Пироборангидрат является исходным и для получения других перкислот: обменной реакцией под действием карбоновых кислот получают соответствующие производные бора

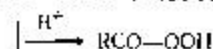
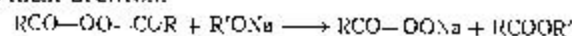


и затем из них — соответствующие перкислоты.

Действие H_2O_2 на ацилмидазолы. Этим путем можно получить перкислоты в водно-спиртовой среде с сохранением конфигурации оптически активного центра^{42, 43}:



Расщепление диацилперекисей и других соединений. Удобным лабораторным методом получения чистых перкислот является расщепление диацилперекисей под действием щелочных агентов:



В качестве щелочных агентов обычно используют метилат или этилат натрия^{14, 27, 28} и другие агенты.

Органические перкислоты могут быть, кроме того, получены при расщеплении сложных эфиров под действием Na_2O_2 в растворе⁴⁴.

Важнейшие методы получения органических перкислот суммированы в табл. 6.1. Здесь же приведены характеристики перкислот.

2. Распад



Перкислоты — один из наименее стабильных классов органических перекисей: и в растворе, и в чистом виде они распадаются с заметной скоростью даже при комнатной температуре^{20, 45, 212, 213}. При 60—65°C расплавленная перлауриновая кислота разлагается с количественным выходом лауриновой кислоты за 33 ч, а при быстром нагреве при 80°C или выше (при атмосферном давлении) происходит очень быстро разложение, носщее характер взрыва¹²⁷.

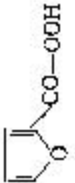
Таблица 6.1. Методы получения и характеристики перкислот

Перкислота	Исходные реагенты	Выход, %	Т. пл., °C	Литература
Моноперкислоты				
<i>Альфатические</i>				
$\text{HCO}-\text{OOH}$	Муравьиная кислота, 5M H_2O_2 , H_2SO_4	—	—18,5 (т. кип. 50 °C при 100 мм рт. ст.)	55, 89, 90, 94, 216—220
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}$	Ацетальдегид, O_2 , O_3 , соли Co , UO_2 , облучение или другие инициаторы	97	—	15, 21, 35, 38—40, 44, 46, 48, 51, 95
	$\text{O}(\text{B}(\text{OOCCH}_3)_2)_2$, 98,5%-ная H_2O_2	—	0,1	89
	Уксусная кислота, 80%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	93	(т. кип. азотропа с этилбензолом 33 °C при 55 мм рт. ст.)	65
	Уксусная кислота, 90%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	97	—	69, 72
	Уксусная кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	98—99	—	96
	CH_3COOH , H_2O_2 , этил- или пропил-ацетат, H_2SO_4 или катионит	—	—	62
	Уксусная кислота, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	91	—	71, 130
	Уксусный ангидрид, 98%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	—	0 (т. кип. 110 °C)	97
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}^-\text{Na}$	Уксусный ангидрид, H_2O_2 , NaOH	94	—	88, 98
$\text{Cl}_3\text{CO}-\text{OOH}$	Уксусный ангидрид 11%-овый, H_2SO_4	—	—	99
$\text{CF}_3\text{CO}-\text{OOH}$	Трифторуксусная кислота, 90%-ная H_2O_2	—	Раствор	100
	Трифторуксусный ангидрид, 90%-ная H_2O_2	—	Раствор	100, 101
Ароматические				
$\text{ClCH}_2\text{CO}-\text{OOH}$	Хлоруксусная кислота, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	80	—	71
	Хлоруксусная кислота, 97%-ная H_2O_2 , Br^+	17	(т. кип. 33—34 °C при 3,5—4 мм рт. ст.)	102, 103, 104
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{OOH}$	Хлоруксусный ангидрид, H_2O_2 , H_2SO_4	—	—	72
	Пропионовая кислота, пропановый ангидрид, 90%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	95	—	62
	Пропионовая кислота, H_2O_2 , CHCl_3 или этилацетат, H_2SO_4	71—81	—	90
	$\text{O}(\text{B}(\text{OOCCH}_2)_2)_2$, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	67	(т. кип. 25—25,5 °C при 20 мм рт. ст.)	89
$\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OOH}$	Масляная кислота, 20%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	90	(т. кип. 26 °C при 12 мм рт. ст.)	71
	$\text{O}(\text{B}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)_2)_2$, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	70	(т. кип. 43 °C при 23 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0745; n_D^{20} 1,425)	90
	Масляная кислота, 97%-ная H_2O_2 , Br^+	65	—	103
	Масляный альдегид, O_2 , O_3	18	—10,3 (т. кип. 26—30 °C при 12 мм рт. ст.)	10, 89
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OOH}$	Ялтарный ангидрид, H_2O_2	—	107 (разл.)	116, 117
$\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OOH}$	Ялтарный ангидрид, перборат натрия	68—88	—	88, 98
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{KCN})\text{CO}-\text{OOH}$	$\text{O}(\text{B}(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CN})_2)_2)_2$, H_2O_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	71	(т. кип. 30—31 °C при 0,5 мм рт. ст.)	90
	Изобалергановый альдегид, O_3 , O_2	28	(т. кип. 31—32 °C при 1 мм рт. ст.)	10

Периодаты	Заходящие реагенты	Выход пероксида, %	Т. пл. °С	Литература
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OONH}$	Капроновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	67	—	103
	$\text{O}[\text{H}(\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2)_2]_2, \text{H}_2\text{O}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	65	14,5—15 (т. кип. 42—43 °С при 0,5 мм рт. ст.)	90
	Капроновый ангидрид, 53%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	50	15 (т. кип. 62—63 °С при 13 мм рт. ст.; т. кип. 41—42 °С при 0,5 мм рт. ст.)	105
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{OONH}$	Каприловая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	87	15	73
	Каприловая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	95	31—31,5	73
	Каприловая кислота, 30%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	66	—	71
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OONH}$	Пальмитоновая кислота, 50%-ная, H_2O_2 , H_2SO_4	93	35—35,5	64
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OONH}$	Каприновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	95	40,8—41,4	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OONH}$	α-Бромкаприловая кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	85	—	75, 106
	Уксусная кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	95	47,5—48	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}-\text{OONH}$	Лауриновая кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	97	50—50,5	75, 106
	Лауриновая кислота, 90%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	—	—	64

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHCO}-\text{OONH}$	Лауриновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	97	52	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OONH}$	α-Этилкаприловая кислота, H_2O_2 , метансульфокислота	—	—	76
	Тридекановая кислота, H_2O_2 , H_2SO_4	92	53,7—54,3	73
	Тридекановая кислота, 80%-ная H_2O_2 , BF_3	—	—	103
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-\text{OONH}$	Мирисиновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	85	56	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CHCO}-\text{OONH}$	α-Этилмиристиновая кислота, H_2O_2 , метансульфокислота	—	—	76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-\text{OONH}$	Метилпальмитат, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	99	60,3—60,8	75
	Пальмитиновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	91	61—61,5	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CO}-\text{OONH}$	Стеариновая кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	90	65—65,5	75, 106
	Стеариновая кислота, 90%-ная H_2O_2 , BF_3	88	—	103
	Стеариновая кислота, 50%-ная H_2O_2 , H_2SO_4	96	—	73
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OONH}$	α-Бромстеариновая кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	86	41—42	75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CHON}$	12-Окстеариновая кислота, 54%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	90	62—64	75, 106
$\text{HOOCCH}=\text{CHCO}-\text{OONH}$	Малеиновый ангидрид, 10%-ная H_2O_2	—	(Раствор)	123
	Малеиновый ангидрид, H_2O_2 , K_2CO_3	90	—	124
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}-\text{OONH}$	Малеиновый ангидрид, перборат натрия	43	—	88

Перекисота	Исходные вещества	Выход перекисоты, %	Т. пл., °C	Литература
Алициклические				
	Циклогексанкарбоновая кислота, 78%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	—	0	50
	Капроновый ангидрид, Na_2O_2	70	49—50	122
Ароматодериваты				
$C_6H_5CO-OOH$	Бензойдегид, O_2 , O_3	90 50	— 39—40	12 10
	Бензилхлорид, H_2O_2 , водно-спиртовой, $NaOH$	82 75	40—41 —	107 80
	Бензилхлорид, H_2O_2 , Na_2CO_3	75	40—41	50
	Перекись бензойла, $NaOH$	91	41—43	108
	Перекись бензойла, CH_3ONa	94 83 55	41 — 40—41,5	110 78, 204 79
	Перекись бензойла, этилат натрия	—	29—34 (т. сублим. 40 °C при 4 мм рт. ст.)	109
	Бензойная кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	94	108—109 °C при 13—15 мм рт. ст.) 41,3—42	77 75, 111, 112, 195, 196
Ароматические				
$p-CH_3OC_6H_4CO-OOH$	Перекись <i>p</i> -метоксифенола, CH_3ONa	60—63	85—86	79, 107, 110
$o-ClC_6H_4CO-OOH$	<i>o</i> -Хлорбензалдегид, O_2 , O_3	83	—	12
$m-ClC_6H_4CO-OOH$	Перекись <i>m</i> -хлорбензойла, CH_3ONa	62—66	88—80	107, 110
$p-ClC_6H_4CO-OOH$	<i>p</i> -Хлорбензалдегид, O_2 , O_3	72	—	12
	Перекись <i>p</i> -хлорбензойла, CH_3ONa	30—65	108—113 (разл.)	79, 107, 110
	<i>p</i> -Нитробензойная кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	76	95—96	75, 111, 112
$p-NO_2C_6H_4CO-OOH$	Перекись <i>m</i> -нитробензойла, O_2 , O_3	73	—	12
$m-NO_2C_6H_4CO-OOH$	Перекись <i>m</i> -нитробензойла, CH_3ONa	66	101	110
$p-NO_2C_6H_4CO-OOH$	<i>p</i> -Нитробензойная кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	94	138 (разл.)	75, 111—113
	<i>p</i> -Нитробензилхлорид, Na_2O_2	86	134—137 (разл.)	82, 107
	<i>p</i> -Нитробензалдегид, O_2 , O_3	60	—	12
	Перекись <i>p</i> -нитробензойла, CH_3ONa	40	134—136 (разл.)	79, 110
$p-ClC_6H_4CO-OOH$	<i>p</i> -Метилбензилхлорид, 96%-ная H_2O_2 , $NaOH$, водный спирт	94	—	107
	Перекись <i>p</i> -метилбензойла, CH_3ONa	69—93	95—106	79, 110
$p-NO_2C_6H_4CO-OOH$	<i>p</i> -Метилбензалдегид, O_2 , O_3	87	—	12
	<i>p</i> -Нитробензойная кислота, 94%-ная H_2O_2 , метансульфокислота	75	126—128	75, 112
	Фталевый ангидрид, 90%-ная H_2O_2	61—80	—	119
	Фталевый ангидрид, 90%-ная H_2O_2 , $NaOH$	65	—	120
	Фталевый ангидрид, 80%-ная H_2O_2 , Na_2CO_3	70—95	—	118, 146, 195, 197, 215
	Фталевый ангидрид, 32%-ная H_2O_2 , $NaOH$	—	110 (разл.)	121

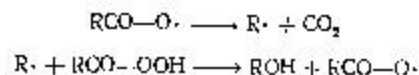
Гетерокислота	Исходные реагенты	Выход перекиси, %	t, °C	Литература
α -NaOOC(CH ₂) ₄ CO—OONa	Фталевый ангидрид, Na ₂ O ₂	84	—	98
$C_6H_5CH_2$ —CH(Cl)CO—OONa	(C ₆ H ₅ CH ₂ —CHClCO—O—) ₂ , C ₂ H ₅ OX ₂	80	67—68 (разл.)	114
n -(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄ CO—OONa	<i>n</i> -(трет-Бутил)-бензойная кислота, 94%-ная H ₂ O ₂ , метансульфокислота	86	81,5—83	75, 111, 112
C ₆ H ₅ (CH(CH ₃) ₂)CH ₂ CO—OONa	α -Фенилэтилсульфокислота, H ₂ O ₂ , метансульфокислота	—	30—34	76
<i>Гетероциклические</i>				
	Перекись α -фурилкарбонилла, C ₄ H ₃ O ₃	—	59,5 (разл.)	115
	Фурурол, O ₂	—	—	115
<i>Дигетерокислоты</i>				
(—CH ₂ CO—OONH) ₂	Янтарная кислота, 93%-ная H ₂ O ₂ , HF, H ₂ SO ₄	80	(Взрывает при нагревании)	125
CH ₃ (CH ₂ CO—OONH) ₂	Глутаровая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	69	80—100 (разл.)	74
	Глутаровая кислота, 93%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	—	—	125
	Адициновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	64	116—117 (разл.)	74, 221
(—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—OONH) ₂	Адициновая кислота, 30%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	80	115—116	71
CH ₃ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—OONH) ₂	Адициновая кислота, 93%-ная H ₂ O ₂ , BF ₃ , H ₂ SO ₄	—	106 (разл.)	125
	Пимеликовая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	98	92	74, 221
(—Cl(CH ₂) ₂ CO—OONH) ₂	Пробировая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	90	80	74, 221
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO—OONH) ₂	Азелановая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	80	0	74, 221
(—CH ₂ (CH ₂) ₃ CO—OONH) ₂	Себациновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	82	98	74, 221
	Себациновая кислота, 30%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	~100	96—97	71
	Себациловая кислота, 94%-ная H ₂ O ₂ , метансульфокислота	92	93,2—94	75, 106
Cl(CH ₂) ₃ CO—OONH) ₂	Себациловая кислота, 93%-ная H ₂ O ₂ , BF ₃ , H ₂ SO ₄	—	104	125
(—CH ₂ (CH ₂) ₄ CO—OONH) ₂	Нонан-1,9-дигарбоновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	—	101	221
Cl(CH ₂) ₄ CO—OONH) ₂	Дидан-1,10-дигарбоновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	96	108	74, 221
(—CH ₂ (CH ₂) ₅ CO—OONH) ₂	Ундекан-1,11-дигарбоновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	—	103—106	221
[—CH ₂ (CH ₂) ₆ CO—OONH) ₂	Додекан-1,12-дигарбоновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	—	106	221
[—CH ₂ (CH ₂) ₇ CO—OONH) ₂	Тетрадекан-1,14-дигарбоновая кислота, 65%-ная H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	80	—	74, 221
n -C ₁₀ H ₁₇ (CO—OONH) ₂	Диметилтерфталат, 97%-ная H ₂ O ₂ , метансульфокислота	93	—	75, 111, 112

Изучение кинетики разложения чистых *п*-нитропербензойной, *м*-нитропербензойной, *п*-пертолуновой и *п*-хлорпербензойных кислот показало^{129, 130}, что расход перекислоты пропорционален времени распада в степени *n* (в частности, для *para*- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OOH}$ $n \approx 1,5$). Основной продукт разложения — органическая кислота — катализирует разложение перекислоты. Радикальные продукты распада перекислот инициируют радикальные процессы, например полимеризацию *N*-линилкарбазола¹³¹, хлористого винила¹³², присоединения HBr к олефинам¹³³, реакции окисления углеводородов¹³⁴ и др. процессы.

Для уменьшения скорости разложения перекисей в качестве стабилизаторов добавляют производные хинолина¹³⁵ (8-оксихинолин, хинаялиновую кислоту и ее соли), ацилированный альбумин¹³⁶, производные шридин^{86, 387-141}, амил¹⁴², фосфаты^{143, 148}.

Некатализируемый распад перкинетов в органических растворителях описывается кинетическим уравнением реакций первого порядка¹²⁷. Основными продуктами распада перкинетов в среде органических растворителей является исходная карбоновая кислота и O_2 , что связывают с образованием при распаде атомарного кислорода¹²⁷. Однако отсутствие продуктов взаимодействия атомарного кислорода с растворителем дает основание предполагать, что кислород выделяется сразу в молекулярном виде¹²⁶. Дальнейшее изучение механизма распада алифатических перкинетов в среде органических растворителей^{120, 141-147} показало, что имеют место два пути разложения:

в) радикальный, включающий разрыв связи $O-O$ с образованием двух радикалов $RCO-O\cdot$ и $\cdot OH$, которые далее (по цепным механизмам) приводят к образованию спирта и CO_2 ;



б) при более низких температурах преобладает нерадикальный распад с выделением молекулярного кислорода и исходной карбоновой кислоты:



В водных растворах перекислоты подвергаются гидролизу (катализируемому минеральными кислотами) до исходных карбоновой кислоты и перекиси водорода^{121, 155}. В разбавленных растворах кислотно-каталитический гидролиз перекислот хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка¹⁰⁴.

Разложение перекисей в водном растворе катализируется полиэтиленовыми стенками сосуда^{60, 151, 152}. Аналогичный катализ распада стенками сосуда наблюдался при разложении перекиси водорода¹⁵⁰ и тетраилгидроперекиси¹⁵⁷. Введение этилендиаминотетрауксусной кислоты подавляет каталитическое действие стенок сосуда и следов металлов⁶⁰. Некаталитический распад алифатических⁴⁹

и ароматических¹⁵¹ пероксидов в водном растворе описывается кинетическим уравнением второго порядка по пероксиду:

$$-\frac{d[\text{RCO}-\text{OOH}]}{dt} = k_{\text{зад.т}} [\text{RCO}-\text{OOH}]^2$$

Зависимость $k_{\text{набл}}$ от pH среды выражается кривой с максимумом при pH, равном pK перекислоты^{29, 30}. Щелочь катализирует распад перекислот^{29, 31, 32, 211}. Разложение перекислот существенно ускоряется в присутствии солей марганца(II), кобальта (II и III) и других металлов^{27, 127, 152-154, 203, 210}. В этом случае среди газообразных продуктов распада, помимо O_2 , найдены^{152, 154} также CO_2 и следы CO .

3. Реакции перекисот

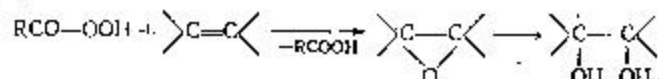
Кислотные свойства. Сила кислотности перкислот проявляется намного слабее, чем у соответствующих органических кислот¹⁵⁰. Ниже приведены значения pK_a ряда алифатических¹⁵⁹ (при $\sim 20^\circ\text{C}$) и арилсодержащих (при 25°C) перкислот¹⁶¹:

Перекиси	pK_a (в воде)	Перекиси	pK_a (в воде)
Пермуравьиная	7,1	<i>n</i> -Фторпербензойная	7,76
Перуксусная	8,2	<i>n</i> -Хлорпербензойная	7,60
Персульфоновая	8,1	<i>n</i> -Хлорпербензойная	7,67
Пермасляная	8,2	<i>n</i> -Нитропербензойная	7,29
Пербензойная	7,78	<i>n</i> -Метилпербензойная	7,93
<i>n</i> -Метоксипербензойная	8,07		

Для сравнения укажем что pK_a муравьиной, уксусной, пропионо-
вой и масляной кислот (соответствующим первым четырем указан-
ным жирным кислотам) составляют 3,6; 4,76; 4,88 и 4,86 соответственно.

Перхлораты образуют соли с щелочными, щелочноземельными и другими металлами. Триперфторокислая растворяет, благодаря сочетанию кислотных и окислительных свойств, Ag, а также Mg, Mn, Al и другие металлы^{17, 160-162}.

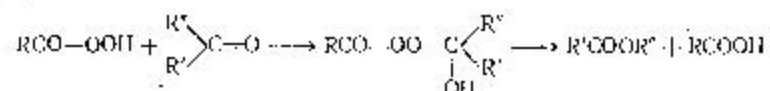
Взаимодействие с α -олефинами (реакция Прилежаева)^{79, 100, 110, 168-168}. При взаимодействии перкислот с олефинами образуются α -окис, которые, в зависимости от условия реакции и строения реагентов, превращаются в гликоли или их сложные эфиры*.



Окисление карбонильных соединений (реакция Байера — Виллигера). Эта реакция явилась предметом многочисленных исследований, обобщенных в^{2, 3}. Реакция проходит через стадию образования α -окси- α' -оксоперекиси, которая, однако, в большинстве случаев не выделяется в свободном виде и непосредственно

* Подробнее об этой реакции см.^{1,4,5}; она нашла широкое промышленное применение.

вает ионный распад с перегруппировкой, превращаясь в сложный эфир^{116, 170}:



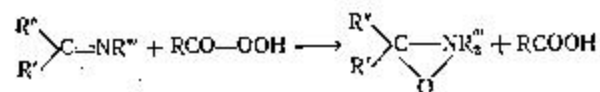
Реакции с азотсодержащими соединениями. Пероксиды окисляют различные азотсодержащие соединения. Третичные амины под действием пероксидов превращаются в нитрозо-соединения¹⁷¹; третичные гетероциклические амины окисляются в соответствующие N-оксиды^{172, 173}. Первичные амины превращаются под действием пероксидов в смеси нитрозо-, азокси- и нитропроизводных в соотношении, зависящем от условий реакции и природы реагентов^{100, 174, 175}. При окислении вторичных аминов с высоким выходом образуются свободные радикалы $R_2N-O\cdot$. Нитрозо-соединения окисляются пероксидом до нитросоединений. Все эти реакции с азотсодержащими соединениями включают нуклеофильную атаку азотом перекисного кислорода⁸.

Для окисления азотсодержащих соединений обычно используют перуксусную¹⁰⁰, трифторперуксусную^{106, 177}, метилперуксусную¹²³, а также пербензойную кислоты.

Реакции с соединениями серы. Продуктами реакции пероксидов с дисульфидами являются сульфоксиды и сульфоны. Окисление пероксидом сульфидов до сульфоксидов — бимолекулярная реакция; изменение ионной силы раствора не влияет на ее скорость. Характер влияния заместителей в молекуле пербензойной кислоты на ее реакцию с ди-(*n*-хлорбензил)-сульфидом (электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию) указывает⁷⁸ на молекулярный, неионный механизм процесса, в котором пероксид выступает как электрофильный агент. Дальнейшее окисление сульфоксидов до сульфонов — такая же бимолекулярная реакция¹⁷⁸, и она включает электрофильную атаку серы перекисным кислородом; реакция замещенных пербензойных кислот с *n*-толилметилсульфоксидом описывается уравнением Гамметта с положительным значением ρ как в щелочной, так и в кислой среде¹⁰².

Окислительные реакции пероксидов протекают по механизму, включающему нуклеофильное замещение у перекисного кислородного атома. Скорость реакции перуксусной кислоты с ионами галогена возрастает в ряду¹⁷⁹: $Cl^- < Br^- < I^-$.

* Окисление азотистов пероксидом^{101, 108}



идет по механизму, подобному реакции эпексидирования олефинов.

4. Важнейшие представители

Перуксусная кислота $CH_3CO-OOH$ представляет собою бесцветную жидкость с сильным запахом. Хорошо растворима в воде, этаноле, диэтиловом эфире, серной и уксусной кислотах. Помимо физико-химических характеристик, приведенных в табл. 6.1, укажем на величину n_D^{20} 1,3970—1,4022; определена зависимость упругости паров пероксидов от температуры¹⁸⁰. Укажем также величины: теплоты испарения 10,57 ккал/моль¹⁸⁰, теплоты образования из элементов — 93,33 ккал/моль и свободной энергии образования — 91,43 ккал/моль¹⁸¹.

Основные способы получения перуксусной кислоты указаны в табл. 6.1. В промышленном масштабе перуксусную кислоту получают окислением ацетальдегида в газовой и жидкой фазах и из уксусной кислоты и H_2O_2 ^{13, 108, 182, 200}.

Жидкофазное окисление ацетальдегида осуществляют обычно с использованием органических растворителей, которые, наряду с улучшением условий разделения, обеспечивают возможность получения безводных растворов пероксидов^{99, 183}. Образующийся раствор α -оксипропиональдегида направляют в зону нагрева конвертора, где при температуре около 100 °C под вакуумом он разлагается до ацетальдегида и перуксусной кислоты. Продукты разделяют. Схема производства перуксусной кислоты парофазным окислением ацетальдегида^{10, 100} включает реактор, где при температуре около 200 °C проводят окисление при недостатке кислорода (вводят воздух в количестве, соответствующем содержанию кислорода 30% от необходимого по стехиометрии) с большими линейными скоростями. Окисление ведут с добавкой в реактор ацетона, этилацетата и других растворителей⁸¹.

Во избежание разложения перуксусной кислоты при ее выделении ректификацией или при очистке в обрабатываемую смесь вводят пиколиновую кислоту и другие стабилизаторы⁸². Описан ряд методов очистки перуксусной кислоты, полученной автоокислением, от ацетальдегида⁸³. Перуксусная кислота является сильно взрывчатым веществом^{87, 82, 183, 201}, поэтому обычно ее получают и применяют в виде растворов.

При концентрации свыше 50% водные растворы взрываются от касания детонатора¹⁸². Растворы в уксусной кислоте, содержащие менее 40% перуксусной кислоты, не взрываются⁸⁴. Сила взрыва перуксусной кислоты не превышает 0,4 тротилового эквивалента⁸⁹.

Распад перуксусной кислоты в газовой фазе в присутствии паров толуола протекает¹⁸⁵ параллельно по радикальному и молекулярному направлениям (частично протекает также и гетерогенное разложение — на стенках сосуда). Энергия диссоциации связи O—O в газовой фазе равна 30—34 ккал/моль¹⁸³. Распад перуксусной кислоты, растворенной в ароматических углеводородах, протекает аналогично, при этом величина k_1 не зависит от природы примесного растворителя, величина k_2 меняется¹⁸⁶.

Константа равновесия реакции образования перуксусной кислоты из уксусной кислоты и H_2O_2 при $35^\circ C$ составляет¹⁰⁶ 3,27 (2,87 при $50^\circ C$); теплота реакции 1,72 ккал/моль. Окислительный потенциал этой системы определяется равновесием между H_2O_2 и радикалами НОО· (образующимися из перуксусной кислоты на поверхности электрода)¹⁰⁸.

Пербензойная кислота $C_6H_5CO-OOH$ — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в лигнине, этилацетате. Хорошо очищается кристаллизацией из смесей хлороформ — этанол¹⁸⁷ и этанол — петролейный эфир⁷⁶. Могут быть получены и очищены натриевая, калиевая и аммонийная соли, а также нестабильные кальциевая и серобраяная соли⁷⁹.

Основные методы получения пербензойной кислоты приведены в табл. 6.1. Высокая степень очистки перкислоты достигается ее возгонкой в вакууме при $40^\circ C$ ¹⁰⁹.

Пербензойная кислота стабильна при комнатной температуре, но при подогревании до $80-100^\circ C$ разлагается по молекулярному механизму⁷⁷. Растворы перкислоты в $CHCl_3$ сравнительно устойчивы при комнатной температуре, добавки бензола и метанола снижают скорость разложения^{78, 188, 189}. При хранении растворов пербензойной кислоты в $CHCl_3$ в контакте с кислородом образуются фосген и продукты, обладающие окислительным действием¹⁰. Водные растворы пербензоата натрия быстро разлагаются при комнатной температуре с выделением кислорода¹⁰⁰.

Токумара и Симамура исследовали^{126-130, 101-102} состав продуктов и кинетические характеристики распада пербензойной кислоты в спиртах, простых эфирах, углеводородах, четыреххлористом углеводе и их смесях.

Энергия активации разрыва связи $O-O$ в пербензойной кислоте, определенная в среде бензола¹⁰⁴, равна 30 ккал/моль. Пербензойная кислота не взрывает от удара, но при нагревании в стальной бомбе ее разложение приобретает характер взрыва¹²⁸.

Литература

1. Д. Свигер, Органические реакции, сборник 7, Издательство, 1956, стр. 476.
2. В. П. Балов, Л. А. Хейфиз, С. И. Вирезуб, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 10, Госхимиздат, 1961, стр. 7.
3. Ч. Хассель, Органические реакции, сборник 9, Издательство, 1959, стр. 82.
4. М. С. Малиловский, Окислители и их производные, Госхимиздат, 1961.
5. D. Swern, Chem. Rev., 45, 1 (1949); in «Organic Peroxides», D. Swern (ed.), v. I, 1970, p. 313.
6. V. J. Kargin, Zh. Chim. el. ind., 92, 351 (1964).
7. H. V. Taylor, Ind. Chem., 29, 9 (1953).
8. Ч. Уотерс, Химия свободных радикалов, Издательство, 1948.
9. W. P. Jorissen, Induced Oxidation, Amsterdam, 1959.
10. F. G. Fischer, H. Dürl, J. L. Volz, Ann., 486, 82 (1931).

11. Chem. Eng. News, 38, № 27, 48 (1960).
12. C. R. Dick, R. F. Hanna, J. Org. Chem., 29, 1218 (1964).
13. E. Briner, Adv. Chem. Ser., 21, 184 (1959).
14. H. Wieland, D. Richter, Ann., 486, 226 (1931).
15. Angl. pat. 815353 (1959).
16. H. L. Backstrom, Z. phys. Chem., 25B, 99 (1934).
17. D. Swern, T. W. Findley, J. T. Seaton, J. Am. Chem. Soc., 66, 1925 (1944).
18. R. Kuhn, V. Meyer, Naturwiss., 16, 1028 (1928).
19. C. Walling, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc., 73, 2927 (1951).
20. F. Fichter, E. Krummenacher, Helv. chim. acta, 1, 146 (1918); 6, 329 (1923).
21. Ger. pat. 269937 (1912); 272738 (1913).
22. Пат. США 1179421 (1916).
23. H. Wieland, Ber., 54, 2357 (1921).
24. H. E. Hawn, J. B. Williams, Trans. Faraday Soc., 47, 721 (1951).
25. A. Riecke, Angew. Chem., 70, 251 (1958).
26. Г. Д. Любарский, М. Я. Каган, ЖФХ, 6, 536 (1935).
27. М. Я. Каган, Г. Д. Любарский, ЖФХ, 6, 561 (1935).
28. Пат. США 2833814 (1958).
29. J. D'Ans, K. A. Dossow, J. Matthes, Angew. Chem., 66, 653 (1954).
30. Р. Ф. Васильев, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 387.
31. Р. Ф. Васильев, А. И. Терехин, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, 404.
32. D. P. Young, Chem. u. Ind., 1949, 777.
33. P. S. Starcher, P. Phillips, P. S. Frostick, J. Org. Chem., 26, 3568 (1961).
34. B. Phillips, P. S. Frostick, P. S. Starcher, J. Am. Chem. Soc., 79, 5982 (1957).
35. Angl. pat. 820461 (1959).
36. A. Riecke, Angew. Chem., 51, 707 (1938).
37. D. G. Sanlin, Chem. Eng. Progr., 57, № 12, 61 (1961).
38. Angl. pat. 811893 (1959).
39. Пат. ФРГ 1043315 (1958).
40. Япон. пат. 16351 (1963).
41. Canad. Chem. Proc., 47, № 12, 60 (1961).
42. Chem. Eng. News, 34, 2064 (1956); M. D. Starmont, Oil and Gas, J., 58, № 51, 78 (1960).
43. J. A. John, F. J. Wynn, Chem. u. Ind., 1962, 62.
44. Польск. пат. 17058 (1963).
45. Angl. пат. 832337 (1960).
46. Пат. ФРГ 1205519 (1965).
47. Angl. пат. 832337 (1960); 864803 (1960).
48. Пат. ФРГ 1099538 (1961).
49. Пат. США 2314385 (1943).
50. M. Luong, D. Lefort, Bull. Soc. chim. France, 1962, 827.
51. Angl. пат. 936607 (1964).
52. Canad. Petrol. Eng., 6, № 9, 55 (1964).
53. Канад. пат. 666194 (1963); 679307, 679368 (1964).
54. C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. L. Llewellyn, J. Chem. Soc., 1958, 1226.
55. J. D'Ans, W. Frey, Z. anorg. Chem., 14, 145 (1914).
56. V. G. Agnihotri, D. V. Parikh, Res. and Ind., 10, № 6, 170 (1965).
57. Y. Ogata, Y. Sawaki, Tetrahedron, 21, 3381 (1965).
58. T. Suzuki, S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 86, 1318 (1965); 87, 476, 479 (1966).
59. T. Ledahl, E. Bernatek, Analyt. chem. acta, 28, 322 (1963).
60. Пат. США 3140812, 3146243 (1964).

61. Y. Ogata, Y. Sawaki, *Tetrahedron*, **23**, 3327 (1967); *pat. CIA* 3232979, 3235584, 3247244 (1966).
62. P. Phillips, P. S. Starcher, B. D. Ash, *J. Org. Chem.*, **23**, 1823 (1958).
63. M. Mugdan, D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2988.
64. F. Gränsch, R. J. Gall, D. G. McKellar, *J. Org. Chem.*, **19**, 215 (1955).
65. *Фрэнк. пат.* 1317328 (1963).
66. *Вельд. пат.* 630363 (1963).
67. *Пат. США* 2814641 (1957).
68. *Англ. пат.* 803159 (1958).
69. *Пат. США* 2877266 (1959).
70. *Пат. США* 2802025 (1957).
71. *Пат. США* 2813896 (1957).
72. *Пат. США* 2490800 (1949).
73. W. E. Parker, C. Riccinti, C. L. Ogg, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4037 (1955).
74. W. E. Parker, L. P. Wilbauer, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1929 (1957).
75. L. Silberf, E. Siegel, D. Swern, *J. Org. Chem.*, **27**, 1336 (1962).
76. T. M. J. Cong, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 652.
77. A. Bayer, V. Villiger, *Ber.*, **33**, 1569 (1900).
78. I. M. Kolthoff, T. S. Lee, M. A. Maris, *J. Polymer Sci.*, **2**, 199 (1947).
79. C. G. Overberger, R. W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4250 (1953).
80. A. Kergomard, J. Bigoy, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 486.
81. A. Kergomard, J. Bigoy, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 334.
82. M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1401.
83. J. R. Mouyer, N. G. Munly, *J. Org. Chem.*, **29**, 2099 (1964).
84. *Вельд. пат.* 632597 (1963).
85. *Пат. США* 3232979 (1966).
86. *Пат. США* 3235584 (1966).
87. *Фрэнк. пат.* 1177166 (1959).
88. *Пат. США* 2284477 (1942).
89. J. D'Ans, W. Frey, *Ber.*, **45**, 1645 (1912).
90. W. Eggersglüss, *Organische Peroxyde*, Verlag Chemie, Weinheim, 1951.
91. *Пат. США* 2445252 (1948).
92. G. Barbieri, F. Montari, *Ric. Sci. Rend., Ser. A3*, **№ 8**, 1233 (1963).
93. H. A. Staab, W. Rohr, F. Grai, *Chem. Ber.*, **98**, 1122 (1965).
94. J. D'Ans, A. Kneip, *Ber.*, **48**, 1136 (1915).
95. *Пат. США* 2804473 (1957).
96. *Австр. пат.* 229287 (1963).
97. J. D'Ans, W. Frey, *Ber.*, **45**, 1150 (1912).
98. *Пат. США* 2377038 (1945).
99. E. Koubek, M. L. Haggeil, C. J. Battaglia, K. M. Ibanez, H. Y. Pyan, S. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2263 (1963).
100. W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3468, 3470 (1954); W. D. Emmons, A. S. Pagano, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3472 (1954).
101. W. F. Sager, A. Duchworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 188 (1955).
102. L. Panizzon, *Helv. chim. acta*, **15**, 1187 (1932).
103. *Англ. пат.* 791675 (1952).
104. E. Koubek, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.*, **28**, 2157 (1963).
105. F. Fichter, R. Zumbach, *Helv. chim. acta*, **10**, 869 (1927).
106. *Пат. США* 3079411 (1963).
107. R. Curci, A. Giovine, G. M. Moden *Tetrahedron*, **22**, 1245 (1966).
108. B. T. Brunks, W. B. Brunks, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3409 (1933).
109. J. D'Ans, J. Mattner, *Angew. Chem.*, **65**, 57 (1953).
110. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1525.
111. *Пат. США* 3143562 (1964).
112. *Пат. США* 3180880 (1965).
113. *Вельд. пат.* 615663 (1962).
114. K. Bodendorf, *Ber.*, **66**, 165 (1933).
115. N. Mills, A. McAlevy, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1219 (1934).
116. G. Schroeder, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2800.
117. A. M. Glover, A. C. Houghton, *Am. Chem. J.*, **32**, № 43 (1904).
118. G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **24**, 1354 (1959).
119. R. Kavič, B. Plešnar, *Vestn. Slov. kem. društva*, **11**, № 1-4, 39 (1964).
120. H. Böhm, *Org. Syntheses, Col. vol.*, **3**, 619 (1955).
121. A. Baryon, V. Villiger, *Ber.*, **34**, 762 (1901).
122. N. Mills, A. McAlevy, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 349 (1933).
123. R. W. White, W. D. Emmons, *Tetrahedron*, **17**, 31 (1962).
124. *Фрэнк. пат.* 1371665 (1964).
125. *Англ. пат.* 935877 (1962).
126. S. Havel, *Chem. Prům.*, **13**, 68 (1965).
127. W. E. Parker, L. E. Weinbaum, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 323 (1958).
128. H. Erlenmeyer, *Helv. chim. acta*, **10**, 620 (1927).
129. D. F. Debenham, A. J. Owen, E. F. Pembroke, *J. Chem. Soc.*, **1966B**, 213.
130. D. F. Debenham, A. J. Owen, *J. Chem. Soc.*, **1966B**, 675.
131. *Пат. США* 2072465 (1937); *репат. пат.* 06231 (1938).
132. C. S. Marvel, E. J. Clavis, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2622 (1938).
133. M. S. Karasch, J. A. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1243 (1934).
134. H. Sakuragi, K. Kakehi, K. Tokumaru, O. Simamura, *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sec.*, **69**, 892 (1966).
135. *Пат. США* 3192255 (1965); *австр. пат.* 908970 (1962); *канад. пат.* 679307 (1964).
136. *Пат. ФРГ* 1119841 (1961).
137. *Англ. пат.* 906971 (1962).
138. *Авт. свид. СССР* 117580 (1959), *Бюлл. изобр.* № 11 (1959).
139. P. N. Chakravorty, R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2317 (1942).
140. *Пат. США* 3048624 (1962).
141. *Пат. США* 3168554 (1965).
142. *Англ. пат.* 917495 (1963).
143. *Пат. США* 2590856 (1952).
144. D. Lefort, C. Paquet, J. Sorba, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1385.
145. D. Lefort, D. Temnier, J. Sorba, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 442.
146. D. Lefort, J. Sorba, D. Roulland, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 2219.
147. V. Vorobiev, D. Lefort, J. Sorba, D. Roulland, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1577.
148. K. Tokumaru, N. Inamoto, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 72 (1963).
149. K. Tokumaru, O. S. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 76 (1963).
150. K. Tokumaru, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 333 (1963).
151. J. Goodman, P. Robson, E. B. Nilson, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1847 (1962).

152. D. I. Hall, J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **62**, 343 (1958).
153. E. Koubek, J. O. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1401 (1963).
154. А. В. Андреева, Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунюв, М. К. Шенникова, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 3, 1965, стр. 85.
155. A. M. Clover, G. F. Richmond, *Am. Chem. J.*, **29**, 179 (1903).
156. L. Erdy, I. Inczedy, *Acta chim. Hungar.*, **7**, 93 (1955).
157. H. B. Beerwen, I. P. Wihant, A. F. Bickel, E. C. Коорман, *Rec. trav. chim.*, **77**, 17 (1958); **78**, 667 (1959).
158. K. Akiba, O. Simamura, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 705.
159. A. F. Everett, G. J. Minkoff, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 410 (1953).
160. П. А. Колесников, *ДАН СССР*, **64**, 99 (1949).
161. A. Scott, J. G. Shell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2278 (1959).
162. L. G. Hunter, *J. Org. Chem.*, **24**, 1789 (1959).
163. Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и их применение для окисления: неперекисных соединений, Варшава, 1912 г.
164. В. Н. Сапунов, Н. Н. Лебедев, *Изв. вузов, хим. и хим. технол.*, **8**, 771 (1965); *Ж. орг. хим.*, **2**, 225 (1966).
165. W. D. Emmons, A. S. Ragano, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4037 (1955).
166. С. С. Медведов, О. Блок, *ЖФХ*, **4**, 721 (1933).
167. D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1692 (1947).
168. Н. К. Сыркин, И. П. Моисеев, *Усп. хим.*, **29**, 425 (1960).
169. S. L. Friess, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2571 (1949).
170. W. Doring, L. Spragg, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5515 (1950).
171. M. A. Stahlman, M. Bergman, *J. Org. Chem.*, **11**, 586 (1946).
172. J. Meisenheimer, *Ber.*, **59**, 1848 (1926); E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, **18**, 594 (1953); E. Ochiai, H. Yamazaki, *Chem. Pharm. Japan*, **3**, 175 (1955); A. Katriky, *Quart. Rev.*, **10**, 395 (1956).
173. J. Pousart, J. Naselski, E. Van der Donck, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **75**, № 1, 17 (1966).
174. K. M. Ihne-Rasa, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 760 (1962).
175. D. Lefort, *Bull. Soc. chim. France*, 1961, 2378.
176. O. Simamura, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **67**, 1122 (1964).
177. W. D. Emmons, A. F. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4623 (1953).
178. J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954); **78**, 1819 (1956).
179. D. H. Fortnum, C. J. Battaglia, S. R. Cohen, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 778 (1960).
180. A. G. Egerton, W. Emie, G. Minkoff, *Dist. Faraday Soc.*, **10**, 278 (1951).
181. S. Havel, J. Grieschner, *Chem. Prum.*, **16**, 73 (1966).
182. J. Hackel, W. Kutkiewicz, R. Kuhoszek, *Chem. Prum.*, **43**, № 5, 262 (1964).
183. C. Schmidt, A. H. Schon, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1819 (1963).
184. F. W. Evans, A. H. Schon, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1826 (1963).
185. C. Gylomy, U. Ucau, C. Cagao, *J. Chem. Soc. Japan, Ser. Pure Chem.*, **83**, 1212 (1962).
186. J. Schneider, L. Csanyi, *Acta chim. Hungar.*, **48**, 181 (1965).
187. C. J. Maan, *Rec. trav. chim.*, **48**, 332 (1920).
188. J. Böeseken, J. S. P. Blumberger, *Rec. trav. chim.*, **44**, 90 (1925).
189. Н. Прилежаев, *ЖРФХО*, **42**, 1387 (1910).
190. A. J. Gelard, F. R. Giesbaum, *Am. J. Pharm.*, **98**, 163 (1926).
191. K. Tokumaru, O. Simamura, M. Fukuyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1673 (1962).
192. K. Tokumaru, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1678 (1962).
193. K. Tokumaru, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1955 (1962).
194. S. R. Cohen, J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1086 (1960).
195. G. B. Payne, *Org. Syntheses*, **42**, 77 (1962).
196. L. Silbert, E. Siegel, D. Swern, *Org. Syntheses*, **43**, 93 (1962).
197. H. Buhme, *Ber.*, **70**, 379 (1937).
198. R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2317 (1942).
199. *Canad. Chem. Proc.*, **47**, 60 (1963).
200. S. Havel, Sh. Ved. Praci Vysoka Skola Chem. Technol. Pardubice, № 1, 83 (1965).
201. S. Havel, J. Grieschner, *Chem. Prum.*, **16**, 203 (1966).
202. F. Fichler, W. Lindenmaier, *Helv. chim. acta*, **12**, 559 (1929); F. Fichler, H. Reeb, *Helv. chim. acta*, **6**, 450 (1923).
203. А. К. Метелев, В. А. Шушунюв, М. К. Шенникова, В. А. Гурьякова, *Кинетика и катализ*, **9**, 1205 (1968).
204. G. Hain, *Org. Syntheses, Col. vol. 1*, 431 (1941).
205. T. A. Ingles, H. W. Melwill, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A218**, 175 (1953).
206. H. R. Cooper, H. W. Melwill, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1994.
207. W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6522 (1957).
208. L. Horner, E. Jürgens, *Ber.*, **90**, 2184 (1957).
209. W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5528 (1957).
210. М. К. Шенникова, И. И. Чус, А. К. Метелев, *Кинетика и катализ*, **9**, 1026 (1968).
211. E. Koubek, J. E. Walsch, *J. Org. Chem.*, **33**, 445 (1968).
212. J. R. McNesby, C. A. Weller Jr., *Chem. Rev.*, **54**, 325 (1954).
213. J. R. McNesby, T. W. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2148 (1954).
214. *Ang. pat.* 891217 (1962).
215. S. Linholter, P. Sorensen, *Acta chem. scand.*, **12**, 1331 (1958).
216. A. Weingarts-Sofet-Olmos, P. A. Giguere, *Chem. Eng. News*, **30**, 3041 (1952).
217. G. Tonnies, R. P. Homiller, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3054 (1942).
218. D. Swern, G. N. Billen, T. W. Flindley, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1786 (1945).
219. W. H. Hatcher, G. W. Holden, *Trans. Roy. Soc. Canad.*, **18**, 321 (1924); **21**, 237 (1927).
220. J. M. Monger, O. Redlich, *J. Phys. Chem.*, **60**, 797 (1956).
221. L. S. Silbert, E. Siegel, D. Lutz, Paper presented at 146th Meeting of Am. Chem. Soc. Denver, Colorado, 21, 1, 1964. Идентифицируется по D. Swern, *Inorganic Peroxides*, D. Swern (ed.), v. 1, 1970, p. 313.

Применение органических перекисных соединений при получении и переработке полимерных материалов

Развитие промышленности высокомолекулярных синтетических материалов вызывает столь же быстрый рост потребности в органических перекисях. Эта отрасль является основным потребителем органических перекисей. Требования, предъявляемые к органическим перекисям промышленностью полимеризационных пластиков, синтетического каучука, резино-технических изделий, стеклопластиков и других материалов на основе полимеров, исходят из роли перекисей как источников радикалов.

В процессах синтеза полимеров и их переработки в зависимости от реакционной способности исходного сырья и заданных свойств конечного продукта требуются определенные температурные режимы и скорости генерирования радикалов. Для обеспечения образования радикалов при температурах, близких к комнатной, и даже ниже 0°C применяют иницирующие системы, состоящие из стабильных при этих температурах перекисных производных (гидроперекисей, диальдегидперекисей, перекисных производных кетонов) и ускорителей (аминны, соединения металлов переменной валентности). Различия в строении мономеров и перерабатываемых полимеров требуют различия по строению радикалов для иницирования радикальных процессов. Различия в требованиях, предъявляемых к перекисям, вызваны тем, что на состав продуктов распада органических перекисей накладывается ряд ограничений: отсутствие газообразных продуктов, нетоксичность продуктов, нетлетучесть и т. п. Для равномерности распределения инициатора в массе исходного сырья существенную роль играет растворимость перекиси, ее форма (пастообразность, измельчение в порошок и т. п.). Различия требований, предъявляемых к перекисям в процессах их применения, вызывают потребность в непрерывном расширении и обновлении ассортимента органических перекисей.

В табл. 7.1 приведены сводка органических перекисей, выпускаемых зарубежными фирмами в промышленном масштабе, некоторые данные об их термостойкости, товарных формах и областях приме-

нения. Наряду с перечисленными выпускаются опытные малотоннажные партии и других «экспериментальных» органических перекисных соединений.

1. Иницирование перекисными соединениями винильной полимеризации*

Одной из основных отраслей потребляющих органических перекисей являются процессы винильной полимеризации¹. Закономерности радикально-цепной полимеризации вспредельных соединений рассмотрены в²⁻⁷.

Для начальной стационарной стадии полимеризационного процесса скорость реакции полимеризации определяется уравнением

$$v = v_{\text{ин}}^{1/2} \frac{k_p}{k_{\text{обр}}^{1/2}} [M] \quad (1)$$

где v — скорость полимеризации, $v_{\text{ин}}$ — скорость иницирования, k_p и $k_{\text{обр}}$ — соответственно константы скорости роста и обрыва цепи, $[M]$ — концентрация мономера.

Скорость полимеризации можно определить, исходя из наклона прямой, выражающей зависимость количества полимеризованного мономера от времени реакции. Тангенс угла наклона этой прямой на стационарном участке соответствует скорости реакции полимеризации. Уменьшение наклона, которое наблюдается на средних глубинах полимеризации, связано с изменением концентрации мономера в процессе полимеризации.

При отсутствии индуцированного распада перекиси скорость иницирования пропорциональна концентрации инициатора I :

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [I] \quad (2)$$

При подстановке уравнения (2) в (1) получаем

$$v = \frac{k_p}{k_{\text{обр}}^{1/2}} \frac{k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_{\text{обр}}^{1/2}} [I]^{1/2} [M] \quad (3)$$

т. е. скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора⁸. Наблюдаемые отклонения объясняются дополнительными допущениями или гипотезами, рассмотренными в⁹⁻¹⁴.

Если учесть процессы передачи цепи на мономер (константа скорости — k_M), а также два возможных механизма обрыва полимерных цепей, то для средней степени полимеризации n легко получить:

$$n = \frac{k_p [M]}{1.2 (1 + \lambda) k_{\text{обр}}^{1/2} v_{\text{ин}} + k_M [M]} \quad (4)$$

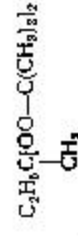
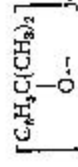
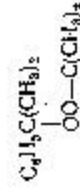
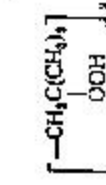
где λ — доля радикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования.

* Данный раздел написан С. С. Иванчевым.

Таблица 7.1. Органические перекисные провозимые, выпускаемые зарубежными фирмами и используемые в производстве полимерных материалов

(Перекисные провозимые распределены в таблице по классам согласно последовательности рассмотрения в главах 1—5)

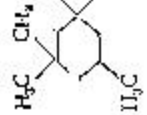
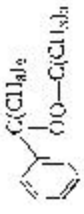
Горючие соединения	Основные топливные формулы (соединения)	Температура разложения, °C	Время полимеризации (в углеводородной среде при 100°C, 10% ТМК, 0,1—0,2М)	Основные области применения	Вулканизация каучуков
$(CH_3)_2C=OON$	Смесь (50—90%) с перекисью трет-бутила	130 145 160 172	520 120 29 10	Полимеризация стирола, акрилатов, винилпирролидона	Отверждение неэфирных смол, ксантенов, мел-виниловых смол
n -Метилгидроперекись	Жидкость (50%), содержащая исходный углеводород и продукты его окисления	115 130 133 145	43,9 7,5 10 1,9	Полимеризация бутадиена + стирола	Отверждение неэфирных смол
$C_4H_9C(CH_3)_2COOH$	Жидкость (70—90%)	115 130 145 158	472 113 24 10	Полимеризация винилхлорида, акрилатов, бутадиена + стирола	Отверждение неэфирных смол, вулканизация бутадиен-стирольных каучуков
$(CH_3)_2CHC_2H_4C(CH_3)_2COOH$	Жидкость (50%), содержащая исходный углеводород и продукты его окисления	65 80 90	26,3 3,4 0,9	Полимеризация акрилатов, бутадиена + стирола	Отверждение неэфирных смол



Вязкость (75—90%)	Порошок (75—90%)	Перекись R-OO-R'	Полимеризация стирола	Отверждение неэфирных смол	Вулканизация каучуков, бутадиен-стирольных, сажистых, свинцовых, ЭПК
Жидкость (95—98%), 75%-ный р-р в углеводороде	100 115 126 130	218 104 10 6,4	Полимеризация стирола, акрилатов, акрилонитрила + стирола	Отверждение неэфирных смол	Вулканизация каучуков, бутадиен-стирольных, сажистых, свинцовых, ЭПК
Жидкость (95%)	110 120 130	37 9,9 2,8	—	Отверждение неэфирных смол	Вулканизация каучуков, бутадиен-стирольных, сажистых, свинцовых, ЭПК
Порошок (96%), пропорошковая смесь (40%) с целлюлозой, р-р (50%) в диглицеринском эфире	115 117 140 145	12,4 10 1,8 0,3	Полимеризация стирола	Отверждение неэфирных смол	Вулканизация каучуков, бутадиен-стирольных, сажистых, свинцовых, ЭПК
Р-р (40—50%) в дибутилене	101 120	10 4	Полимеризация стирола	Отверждение неэфирных смол	Вулканизация каучуков, бутадиен-стирольных, сажистых, свинцовых, ЭПК

Продолжение табл. 7.1

Перекисное соединение	Остаток молекулы формулы в скобках относится к перекисной функции	Температура застывания, °С	Время полимеризации (в зависимости от температуры) при 100°C, мин	Вспенивающие полиметилсилики и сапонифицирующая молекула	Отверждающие полиэфирные смолы и лаки	Эластичный каучук
$(\text{CH}_3)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Cl}_3\text{C}(\text{COO})_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (50%); порошок (40%)	70 100 120	6,00 30 2,2	—	Отверждение полиэфирных смол	Вулканизация натур., бутадиен-стирольного, сапонинового каучука, ЭПД, полиизопрена, полиизобутилена, полиизопрепа
$\left[\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})_2\text{—} \\ \\ \text{OO} \end{array} \right]_n \text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (30%); смесь (40—45%) с метилом	115 119 130 145	17 10 2,8 0,4	Полимеризация этилена, винилпирролидона, стирола	Отверждение полиэфирных смол	Вулканизация натур., силиконовых каучуков, полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена, полиизопрепа
$\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OO} \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OO} \text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (50%)	115 128 130 145	40,2 10 8,2 1,4	—	Отверждение полиэфирных смол	Вулканизация натур., силиконовых каучуков, полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена, полиизопрепа

	Р-р (50%) в дибутилфталате; порошок (40%)	70 100 120	300 5,5 0,5	Полимеризация стирола	Отверждение полиэфирных смол	Вулканизация натур., бутадиен-стирольного, сапонинового каучука, полипропилена, полиизобутилена, полиизопрепа
	Порошок (50%); смесь (40%) с метилом	120	50	—	—	Вулканизация натур., бутадиен-стирольного, сапонинового каучука, полипропилена, полиизобутилена, полиизопрепа
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO} \text{C}(\text{CH}_3)_3)$	—	—	—	—	—	Вулканизация натур., бутадиен-стирольного, сапонинового каучука, полипропилена, полиизобутилена, полиизопрепа

Перекисные производные кетонов

Перекисные производные метил-н-бутилацетона*	—	—	—	—	Отверждение полиэфирных смол, полиэфирных смол, лаков	—
Перекисные производные метил-н-бутилацетона*	—	—	—	—	Отверждение полиэфирных смол	—

* Перекисные продукты состоят из смеси перекисных производных кетонов, разлагающихся по термической и каталитической активности, в смеси с ускорителями.

Перекисное соединение	Основное типичное формула (в скобках указано соотношение перекисного соединения)	Температура плавления, °C	Время полимеризации (в углеводородном масле при 100°C) в часах	Основная область применения	
				специальные полимеризации и растворители	основные полимеризации
Перекисные производные циклогексана*	Кристалл, порошок; паста (50%) в дихлориде, р-р (50-60%) и трикремнефосфате	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Р-р (40-50%) в углеводородном масле; р-р (70%) в дихлориде, лате, р-р (25-75%) в минеральном масле	70 100 102 105 115	840 12,6 10 7,2 2,0	—	—
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$	Вязкий порошок (70%); р-р (30%) в дихлориде, лате, р-р (10%) в толуоле	40 50 70	2,0 2,0 0,04	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Р-р (50-75%) в углеводородном масле; стирате или бензоле	60 70 79 100	30 20 10 0,5	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{COO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (95%); р-р (70-75%) в дихлориде, лате или минеральном масле	30 55 70 85	20 10 1,6 0,25	—	—

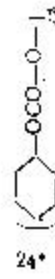
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (95%)	70 73 85 100	15 10 2,4 0,2	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_2H_5	Жидкость (95-97%)	50 70 100	240 17 0,5	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ CH_3	Жидкость (95%)	70 100 120	700 14,7 1,5	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Р-р (75%) в дихлориде или углеводородном масле; смесь (40%) с инертным носителем	98	10	—	—
$\text{HOOCCH}_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Порошок (95%); паста (50%) в дихлориде, лате	82 104 132	10 1 0,017	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Жидкость (95-98%); р-р (75%) в углеводородном масле; стирате, р-р (50%) в дихлориде, лате; порошок, смесь (50%) с инертным носителем	100 105 115 130	18 10 3,1 0,55	—	—

* Табличные продукты состоят из смеси перекисных производных циклогексана, различающихся по температуре плавления и концентрации активного вещества.

Термические соединения	Окислительные продукты (в зависимости от условий окисления)	Температура разложения, °C	Время полимеризации в углеводородной среде при 100°C, ч	Основные области применения	
				модифицирование полимеров и смол	этиленовые каучуки
$\text{p-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CO-OH}$	продукт	149 179 245	10 — 0,017	Полимеризация акриловых соед.	—
	Порошок (15%); р-р (50%) в дихлорфталате	100 105 115 130	18 10 2,5 0,4	Полимеризация акрилатов, стирола	Отверждающие лаки, полиэфирных смол
$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-OH} \right]_n$	Порошок (95%)	100 115 130	10 1,5 0,27	Полимеризация стирола	Отверждающие лаки, полиэфирных смол

Перкарбонаты

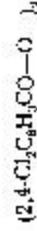
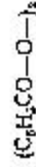
Химическая формула	Жидкость (95%)	Температура разложения, °C	Время полимеризации в углеводородной среде при 100°C, ч	Основные области применения	Вулканизация ЭПД
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCO-OH}$	Жидкость (95%)	85 98 100 115	27 10 8,7 1,1	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHNCO-O}]_n$	Кристалл. порошок (97%); р-р (50%) в толуоле; р-р (20%) в уайт-спирите	30 45 60 75	88 10 1,5 0,25	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—



Дикарбоновые кислоты

Химическая формула	Порошок (95%)	Температура разложения, °C	Время полимеризации в углеводородной среде при 100°C, ч	Основные области применения	Вулканизация ЭПД
$\text{CH}_3\text{CO-OH}$	Порошок (95%)	50 68 70 100	100 10 7,3 0,2	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO-OH}$	Порошок (95%)	50 68 70 100	100 10 7,3 0,2	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—
$\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CO-OH}$	Порошок (95%)	50 68 70 100	100 10 7,3 0,2	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO-OH}$	Порошок (95%)	50 68 70 100	100 10 7,3 0,2	Полимеризация этилена, винилхлорида, акрилатов, стирола	—

Первичное соединение	Основные твердые формы (в скобках указано со- держание перекисного соединения)	Темпера- тура раствора, °C	Время по- лучения (в углево- дорной среде при констан- тной температуре 0,1—0,260, °C)	Основные области применения		
				модифицируемые поли- меризация и сополи- меризация катионе- ром	отверждаемые эпихлоргидридные смолы и смолы	вулканизиру- емый каучук
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{O}-\text{I}]_n$	Порошок (58%)	62 79 113	10 1 0,017	Полимеризация ди- нитрилэфида	—	—
$\left[\left(\text{CH}_3 \right)_3 \text{CCl}_2 \text{CHCH}_2 \text{CO}-\text{O}- \right]_n$	Р-р (75%) в углеводо- роде, н-р (50%) в диэтилфталате	50 63 70 100	41 10 2,3 0,07	Полимеризация эти- лена, винилхлорида, винилэтилкетона	—	—
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{O}-\text{I}]_n$	Гранулы (98%)	50 70 100	63 3,4 0,1	Полимеризация эти- лена, винилхлорида, винилэтилкетона	—	—
$[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-\text{I}]_n$	Кристаллы или гра- нулы (98%)	50 70 100	60 3 0,1	Полимеризация эти- лена, винилхлорида, винилэтилкетона, акрилонитрила, стирола	Отверждаемые не- насыщенные поли- эфирные смолы, жирных смол	—



Порошок (98%)	55 70 85	25,4 6,6 1,7	Полимеризация ак- рилонитрила, акри- латов, акрилонит- рила	Отверждаемые по- насыщенные поли- эфирные смолы	—
Насыщенный порошок (75%); паста (50%) в силиконовом мас- ле, или фталате, или трифенилфталате; порошок (20%) в высокомасляном масле	50 70 72 85 100	220 13 10 2,1 0,36	Полимеризация эти- лена, тетрафтор- этилена, винил- хлорида, винил- ацетата, алли- ловых смол, ак- рилатов, акрило- нитрила, стирола	Отверждаемые по- насыщенные поли- эфирные смолы, акриловых смол	Вулканизиру- емый силиконовый каучук
Паста (50%) в дибу- тилфталате	50 75 85 100	310 10 2,9 0,5	Полимеризация ак- рилатов	Отверждаемые не- насыщенные поли- эфирные смолы	—
Вязкий порошок (50%); паста (50%) в дибутилфталате; или в силиконовом масле	50 54 70 100	18 10 1,3 0,05	Полимеризация ак- рилатов, стирола	Отверждаемые не- насыщенные поли- эфирные смолы	Вулканизиру- емый силиконовый каучук

Из этого уравнения очевидным является вывод, что повышение скорости иницирования (например, за счет повышения концентрации инициатора) сопровождается во всех случаях повышением скорости полимеризации и повышением средней длины полимерной цепи. Указанный факт во многих случаях ограничивает возможности форсирования производственных полимеризационных процессов за счет использования высоких концентраций перекисей, поскольку удовлетворительные физико-механические свойства полимеров обеспечиваются только при достаточно большой длине полимерной цепи молекул.

Из величин, указанных в вышеприведенных уравнениях, сравнительно легко поддаются определению скорость полимеризации $v_{\text{пл}}$ и средняя длина полимерной цепи \bar{n} . Другие параметры процесса полимеризации, например $v_{\text{ин}}$, k_p и константы элементарных актов требуют дополнительных измерений и вычислений.

Скорость полимеризации определяют по данным глубины превращения мономера в полимер методом dilatометрии^{15, 17}, по изменению диэлектрической проницаемости¹⁸, показателю преломления среды¹⁹, из полярографических измерений²⁰, а также по выходу полимера из сухому остатку²¹. Средняя длина полимерных цепей определяется рядом методов, описанных в специальных руководствах²²⁻²⁴.

Что касается констант элементарных реакций, то практически во всех кинетических уравнениях мы встречаемся с отношением констант $k_p/k_t^{1/2}$ или $k_{tr}/k_t^{1/2}$. Это отношение сравнительно легко можно определить исходя из уравнения (1), если известны скорость полимеризации и скорость иницирования или по другим выражениям этого уравнения. Зная соотношение $k_p/k_t^{1/2}$ по многим случаям помогает определить $v_{\text{пл}}$ или \bar{n} из данных скорости полимеризации без дополнительного эксперимента (если нет других осложняющих реакций), и поэтому это выражение определено для случаев полимеризации многих мономеров^{2, 3, 5}.

В табл. 7.2 приведены значения константы скорости роста цепи k_p для некоторых мономеров.

Как видно из таблицы, способность мономеров к реакции полимеризации изменяется в весьма широких пределах. Наибольшее значение k_p наблюдается у аллилхлорида и изопрена, далее по ряду следуют бутадиен и стирол. Повышение реакционной способности при переходе от изопрена к бутадиену определяется уменьшением стерических затворов. Сравнительно низкая k_p трех мономеров определяется малой активностью радикалов, образующихся из этих мономеров. Высокое значение k_p винилцетата определяется большой активностью винилцетатных радикалов, ведущих полимерную цепь. Поэтому иницирование полимеризации стирола легко достигается любыми перекисными радикалами, в то время как для винилцетата природа первичных радикалов, определяющих иницирование, имеет существенное значение.

Таблица 7.2. Константы скорости роста цепи при полимеризации различных мономеров^{2, 5, 6}

Мономер	k_p (при 60 °C, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)	\bar{n} (при $v_{\text{пл}} = 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)
Аллилхлорид	14	—
Изопрен	50	9,8
Бутадиен	100	9,3
Стирол	176	7,8
Метакрилонитрил	201	—
Метилметакрилат	734	6,0
Акрилонитрил	1960	—
Метилакрилат	2090	7,1
Винилцетат	3700	7,3
Винилхлорид	12300	3,7

Из табл. 7.2 видно также, что абсолютные значения k_p для многих мономеров достигают значения $10^2 - 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Такие значения констант роста цепи являются, по существу, причиной образования полимеров. Длина цепи при указанных значениях k_p при времени жизни растущего радикала порядка 2 сек, например для винилцетата, имеет величину $2 \cdot 10^4$.

Особо следует отметить аллильные мономеры, в частности аллилхлорид. Низкие значения констант роста цепи для этого типа мономеров определяются реакцией передачи цепи на мономер и образованием неактивного радикала, что сопровождается деградиционным оборотом цепи²⁵.

Влияние концентрации и природы перекисных инициаторов на скорость полимеризации. Рассмотрение основных уравнений кинетики полимеризационного процесса показывает, что практически во всех случаях инициатор полимеризации определяет только один параметр процесса — скорость иницирования. Скорость иницирования $v_{\text{ин}}$ практически полностью зависит от природы и концентрации применяющегося инициатора. При этом в большинстве случаев справедливо соотношение

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} f [I] \quad (5)$$

где $k_{\text{ин}}$ — константа, характеризующая скорость разложения инициатора в условиях полимеризации, f — эффективность иницирования при полимеризации, равная отношению $k_{\text{ин}}/k_p$, т. е. доля радикалов непосредственно принимающих участие в иницировании полимеризации.

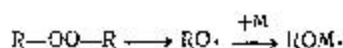
Исходя из соотношения (5), для определения скорости иницирования достаточно определить скорость термического разложения инициатора на радикалы и эффективность иницирования и знать концентрацию применяющегося инициатора. Однако экспериментальная проверка указанного соотношения показала, что в некоторых случаях скорость иницирования полимеризации зависит от

концентрации полимеризующегося мономера и представляется более сложным соотношением:

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} f([I][M]^m) \quad (6)$$

где, как и выше, $[M]$ — концентрации мономера; m — показатель степени, меняющийся от 0 до 1.

Подробное количественное рассмотрение зависимости скорости инициирования полимеризации от концентрации мономера позволило выявить две концентрационные области мономера², а именно: в области малых концентраций скорость инициирования увеличивается с увеличением концентрации мономера, в области же концентраций мономера выше определенной величины (для метилметакрилата, например, около 2 моль/л) скорость инициирования не зависит от концентрации мономера. Соответственно меняется и эффективность инициирования полимеризации, т. е. не при любых концентрациях мономера радикалы, образующиеся при разложении инициатора, взаимодействуют с мономером, начиная растущие цепи. На скорости инициирования полимеризации может сказаться активность образующихся из инициатора радикалов, скорость и избирательность взаимодействия их с мономером при переходе его в растущий полимерный радикал по схеме



а также участие первичного радикала во взаимодействии с полимерными растущими радикалами по типу реакции обрыва. Последнее получило название реакции первичного обрыва или обрыва цепей на первичных радикалах²⁶⁻²⁸. Такая реакция наблюдается в основном в области значительных концентраций применяемых инициаторов или в случае применения инициаторов специфического строения³⁰⁻³³. Другой причиной, влияющей на скорость инициирования, являются процессы в «клетке» растворителя^{2, 11-13, 33-40} (см. также стр. 310).

Для стационарных условий Х. С. Багдасарьян³ предложил уравнение, согласно которому получается более резкая зависимость скорости реакции от концентрации мономера и более слабая зависимость от скорости инициирования, чем в обычных уравнениях кинетики полимеризации.

Особенности инициирования полимеризации перекисными производными были рассмотрены Тюдешем¹⁴ с позиций его представлений о «горячих радикалах». Согласно¹⁴, в элементарном акте любой экзотермической реакции выделяющаяся энергия (в случае реакции роста цепи 20—25 ккал/моль) не рассеивается сразу. Вследствие этого образующийся радикал может обладать избытком энергии. Для такого «горячего» радикала возможна реакция взаимодействия с мономером без энергии активации. Вероятность этого взаимодействия зависит от типа радикала и строения молекул, окружающих этот радикал. Количественное рассмотрение реакции полимеризации

с позиций гипотезы горячих радикалов дает выражение для скорости полимеризации:

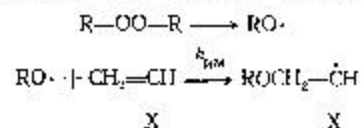
$$v = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} v_{\text{ин}}^{1/2} [M] \left[1 + \frac{k_s^* [M]}{k_m^* [M] + k_s^* [S]} \right]$$

где k_p^* , k_m^* , k_s^* — константы роста горячих радикалов и их дезактивации при взаимодействии с мономером и растворителем. В этом случае мы также наблюдаем зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в степени выше первой.

Из вышесказанного видно, что механизм инициирования полимеризации перекисными соединениями сложен и не может быть полностью объяснен исходя из простой реакционной схемы. Однако наблюдающиеся отклонения от простых уравнений кинетики в большинстве случаев несущественны и ими можно, в том или ином приближении, пренебречь. Ограничения применения упрощенной схемы существенны в случаях применения перекисных соединений, генерирующих малоактивные радикалы, при полимеризации малоактивных мономеров, при низкой концентрации полимеризующегося мономера, или при очень высоких скоростях инициирования полимеризации. Первые два условия всецело определяются природой перекисного инициатора и полимеризующегося мономера; третье и четвертое — условиями проведения полимеризации (температура полимеризации, концентрация мономера, концентрация инициатора).

Следует указать, что на глубоких стадиях полимеризации возникают дополнительные осложнения механизма процесса, обусловленные снижением концентрации мономера и возросшей вероятностью реакции радикалов с полимерным продуктом, а также осложнения, связанные с ростом вязкости среды. Эти вопросы в последнее время стали предметом детального изучения и подробно изложены в работах^{41, 42}.

Для учета возможных процессов разветвления полимерной цепи удобно располагать значениями констант скорости присоединения радикалов инициатора к двойным связям мономера $k_{\text{им}}$ и констант реакции отрыва водорода радикалами инициатора от молекул полимера $k_{\text{ип}}$. Первую константу $k_{\text{им}}$ можно рассматривать как количественную характеристику инициирующей активности радикалов, возникающих из перекисных соединений в реакции полимеризации⁴³:



В действительности реакция инициирования полимеризации состоит не в распаде перекисных соединений на свободные радикалы, а в образовании растущих полимерных радикалов с участием первичных радикалов, возникающих из перекисей. В тех случаях, когда эти первичные радикалы характеризуются малой активностью, малая

скорость этой реакции и соответственно малое значение $k_{\text{им}}$ могут быть причиной низкой иницирующей активности перекисного инициатора и снижать эффективность иницирования.

Вторая константа $k_{\text{д}}$ характеризует конкурирующую реакцию разветвления полимерных молекул, расход первичных радикалов на эту реакцию, вероятность данной реакции на глубоких стадиях превращения. Соотношение этих двух констант может дать оценку иницирующей активности перекисных соединений с учетом вторичных реакций и на глубоких стадиях конверсии.

Количественное определение $k_{\text{им}}$ и $k_{\text{д}}$, так же как и определение истинных значений констант других элементарных реакций полимеризации, связано с целым рядом трудностей⁴². Однако при введении некоторых допущений предлагается метод приближенной количественной оценки^{43, 46, 47}. Для метода определения пропорциональных величин, в частности $k_{\text{д}}/k_{\text{им}}^{1/2}$. Такое определение можно провести исходя из данных по скорости полимеризации и скорости иницирования полимеризации. Для этого предлагается уравнение

$$\frac{1}{v} = \frac{k_{\text{дср}}}{k_{\text{р}} k_{\text{им}} [M]^2} + \frac{k_{\text{дср}}}{k_{\text{р}} [M] c_{\text{ин}}^{1/2}} \quad (7)$$

Полученное уравнение имеет вид

$$y = a + \frac{b}{\sqrt{c_{\text{ин}}}}$$

Строя график зависимости $1/v$ как функцию $1/c_{\text{ин}}^{1/2}$, можно определить, a , равное $\frac{k_{\text{дср}}}{k_{\text{р}} k_{\text{им}} [M]^2}$, и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $b = \frac{k_{\text{дср}}}{k_{\text{р}} [M]}$. Их отношение $\frac{b}{a} = \frac{k_{\text{им}} [M]}{k_{\text{дср}}^{1/2}}$ может служить количественной мерой иницирующей активности перекисного инициатора в данном мономере, так как $k_{\text{дср}}^{1/2}$ не зависит от природы применяемого инициатора.

Для иллюстрации оценки иницирующей активности перекисных производных в табл. 7.3 приведены некоторые из указанных выше кинетических характеристик для ряда дицилперекисей в стироле.

Влияние строения перекисных соединений на их иницирующую активность. Рассмотрим изменение иницирующей активности (способности) перекисных соединений в зависимости от их природы на примере двух типов перекисных соединений — гомологического ряда симметричных дицилперекисей и *трет*-бутилперэфиров. Кроме того, в этом же гомологическом ряду рассмотрим перекиси разветвленные, с различной степенью замещения у углеродного атома, связанного с карбоксильной группой. Ограничение рассмотрения замещенных перекисных соединений именно этой группой перекисей определяется тем, что, как показано в работе⁴⁸, введение заместителей в β - и γ -положения уже не приводит к существенному изменению

Таблица 7.3. Характеристика иницирующей активности ряда дицилперекисей при полимеризации стирола (при 73,5 °C)

Концентрация инициатора 0,05 моль на 1 моль мономера

Перекись	$k_{\text{им}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{дср}}, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Перекись бутирада	4,4	3,87	7,5	0,6	2,9	0,35	3,1	0,09
Перекись лаурида	4,4	4,12	7,8	0,53	1,7	0,2	2,9	0,14
Перекись бензоила	2,9	1,96	3,82	0,99	1,2	0,14	0	0

* $k_{\text{дср}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

иницирующей активности перекисей. Роль полярных заместителей нами рассмотрена на примере замещенных перекиси бензоила.

Влияние длины органического радикала перекиси на скорость ее термического разложения и кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата проанализировано^{49, 41-44} на примере изучения гомологического ряда дицилперекисей и соответствующих *трет*-бутилперэфиров, а также перекиси бензоила и дицилных перекисей ряда алилодержавных карбоновых кислот. Оказалось, что в ряду алифатических дицилных перекисей с увеличением длины углеводородного радикала в начале гомологического ряда тем устойчивее понижается, а скорость иницирования полимеризации растет, далее, проходя через максимум при длине цепи углеводородного радикала порядка $C_4 - C_7$, немного понижается и стремится к постоянному значению, не зависящему от длины углеводородного радикала перекиси*. Эта закономерность полностью повторяется в гомологическом ряду *трет*-бутилперэфиров алифатических карбоновых кислот⁴⁹. Константа скорости присоединения радикалов, образующихся при разложении дицилных перекисей и перэфиров, с увеличением длины цепи алифатического радикала в начале гомологического ряда падает и от C_6 и выше остается постоянной, не зависящей от длины цепи.

Несколько отличная картина наблюдается при рассмотрении гомологического ряда иницирующей активности фенилкарбоновых кислот и перекиси бензоила. Введение первой метиленовой группы между фенильным ядром и карбоксильной группой перекиси приводит к резкому увеличению скорости термического разложения и снижению эффективности иницирования. При увеличении количества метиленовых групп (между ароматическим ядром и карбоксильной группой) термическая устойчивость перекисей увеличивается. Сравнение кинетических параметров перекиси *н*-фенилбутирила и алифатиче-

* Показано, что иницирующая активность дицилперекисей алифатического ряда подчиняется уравнению Гамметта⁴⁹.

ских диацильперекисей указывает на то, что увеличение количества метилцепных групп экранирует влияние фенильного ядра и такие «разделенные» арилсодержащие перекиси диацильного ряда по своим свойствам приближаются к алифатическим диацильперекисям.

Несимметричные диацильные перекисные производные RCO—OO—COR' исследованы в работах Кулера⁵⁴, Ю. А. Ольдского и сотр.^{55, 56} и других авторов⁵⁵⁻⁵⁸. Кулер высказал предположение, что иницирующая активность несимметричных диацильных перекисей является промежуточной между иницирующими активностями соответствующих симметричных соединений и может быть рассчитана по правилу аддитивности, исходя из характеристик симметричных соединений.

При рассмотрении замещенных по ядру производных перекиси бензоила оказалось, что наиболее существенное изменение активности перекисных соединений достигается введением заместителей в орто-положение⁵⁹⁻⁶². Электропоакцепторные заместители снижают активность перекиси, электронодонорные — увеличивают ее. Полученные закономерности влияния заместителей на иницирующую активность замещенных диацильных перекисных соединений подчиняются уравнию Гамметта.

На примере ряда замещенных диацильных перекисей и перекисных эфиров⁶³ было показано, что существенное влияние на иницирующую активность оказывают заместители, находящиеся в α -положении к карбонильной группе. Удаление заместителя от карбонильной группы сопровождается резким ослаблением его влияния на устойчивость перекисной связи и иницирующую активность^{48, 52}.

Приведенные выше закономерности, по-видимому, можно распространить и на другие типы перекисных соединений. Причем в то время как в случае ацильных перекисных соединений характер заместителя изменяет только количественную картину эффекта, в случае алкильных перекисных соединений природа заместителя может иметь решающее значение. Следует подчеркнуть, что влияние некоторых замещающих групп на иницирующую активность перекисных соединений может быть более специфичным, например, при введении нитрогрупп, амингрупп и т. д. В случае нитрозамещенных перекисных соединений уменьшение иницирующей активности происходит, очевидно, за счет участия нитрогруппы молекул перекисного производного в процессе иницирования^{64, 65, 66}.

Наиболее широко изучено иницирующее действие органических перекисей на процесс полимеризации стирола в массе. В табл. 7.4 суммированы данные, характеризующие иницирующую активность различных представителей основных классов перекисных соединений в этом процессе. Константы иницирования полимеризации $k_{ин}$ рассчитаны из величин скорости полимеризации по упрощенному уравнению:

$$k_{ин} = \frac{k_{обp} (v^2 - v_p^2)}{2k_p^2 [\text{Стирол}]^2 [\text{Перекись}]}$$

где v и v_p — скорость полимеризации в присутствии инициатора и скорость термической полимеризации (без инициатора) соответственно; остальные обозначения прежние.

Значения v , стирола взяты по⁶⁷. Соотношение $k_p/k_{обp} = 380 e^{-10530/T}$ взято по⁶⁸. Наряду с полимеризацией в среде мономера или в его растворе широко распространена полимеризация в эмульсии: суспензионная полимеризация, когда продукт полимеризации получается в виде гранул или бисера, и истинно эмульсионная полимеризация (латексная полимеризация), когда продукт полимеризации получается в виде мелкодисперсной эмульсии полимера в воде — латекса. Каждый из этих методов полимеризации имеет свои характерные как топочимические, так и кинетические особенности; подробно они рассматриваются в обзорах⁶²⁻⁶⁷.

При полимеризации в массе (блоке) реакционная система представляет собой гомогенную смесь из двух основных компонентов — мономера и незначительного количества инициатора (перекиси). Основные требования к применяющимся при этом способе полимеризации инициаторам — растворимость в мономере (что обеспечивает равномерное распределение его по всей системе) и достаточная для иницирования полимеризации активность образующихся радикалов. Для обеспечения генерирования радикалов с достаточной скоростью на различных глубинах конверсии и при различных температурах режима полимеризации применяются смеси инициаторов различной термостойкости.

Метод полимеризации в массе применяется в тех случаях, когда требуется получить полимеры с хорошими диэлектрическими и оптическими свойствами. Однако трудность отвода тепла полимеризации и возникающая в результате этого температурная неоднородность в различных местах системы приводят к ухудшению распределения по молекулярным весам и соответственно к ухудшению физико-механических свойств образующихся полимеров. С целью устранения этих недостатков был разработан метод полимеризации в растворе, однако в силу своей неэкономичности широкого распространения он не получил. Его применяют в тех случаях, когда получающийся полимер используется непосредственно в растворе (например, при получении лаковых покрытий). Требования к перекисным инициаторам, применяющимся в этом способе полимеризации, те же, что и при полимеризации в массе.



При полимеризации в эмульсии кинетические особенности процесса и соответственно требования, предъявляемые к инициатору, существенно зависят от применяемого эмульгатора или стабилизатора. Если в качестве стабилизатора эмульсии применяются неорганические диспергаторы, белковые вещества (желатин), высокомолекулярные полиэлектролиты, процесс полимеризации протекает в капельках мономера. Роль воды сводится к созданию изотермических условий, роль стабилизатора — к предотвращению слипания капель мономера. Кинетика полимеризации в таком случае практически не отличается от кинетики полимеризации в массе^{69, 70}. Капли мономера

Таблица 7.4. Иницирующая активность различных органических перекисных соединений в процессе полимеризации стирола в массе

Перекисные соединения расположены в таблице по классам согласно последовательности рассмотренной в главах 1—3.

Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость полимеризации $\frac{10^4}{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}}$	Начальная концентрация перекиси, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Константа скорости полимеризации $k_p \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ $\cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	Температура
Гидроперекиси						
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOH}$	90	0,83	0,012	6,18	25,5	72
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OOH}$	90	0,86	0,012	5,4	27,0	72
CH_3						
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OOH}$	90	0,63	0,012	4,1	23,0	72
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	90	0,63	0,012	4,7	25,5	72
OOH						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	1,01	0,025	1,94	22,3	72
OOH						
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCH}_3$	85	1,97	0,012	7,35	—	72
OOH						
Перекиси						
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	100	0,55	0,01	0,71	39,7	71, 72
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	100	140	0,01	4,0	—	72
C_6H_5 C_6H_5						
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	105	2,17	0,01	4,3	39,9	72
C_6H_5 C_6H_5						
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	80	0,304	0,01	0,762	34,7	73, 74
C_6H_5						
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,531	0,01	1,72	—	73, 74
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,348	0,01	0,737	32,2	73, 74
C_6H_5						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,598	0,01	2,17	31,3	73, 74
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,352	0,01	0,75	31,8	73, 74

Продолжение табл. 7.4

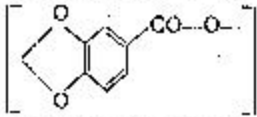
Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость полимеризации $\frac{10^4}{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}}$	Начальная концентрация перекиси, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Константа скорости полимеризации $k_p \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ $\cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	Температура
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,427	0,01	1,11	34,7	73, 74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,451	0,01	1,24	31,5	73, 74
CH_3						
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,625	0,01	2,38	32,0	73, 74
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	80	0,693	0,01	2,93	34,8	73, 74
C_6H_5						
Перэфиры						
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	0,99	0,025	1,54	38,4	46, 49
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	3,17	0,025	19,05	31,4	46, 49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	1,02	0,025	1,97	39,5	46, 49
$(\text{CH}_3)_2\text{CCO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	60	1,55	0,025	17,1	21,5	46, 49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	1,11	0,025	2,23	39,4	46, 49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	1,02	0,025	1,97	—	46, 49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	0,951	0,025	1,71	40,4	46, 49
 $-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	0,656	0,025	0,815	34,2	46, 49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	0,656	0,025	0,815	33,8	46, 49
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	0,81	0,025	1,24	36,7	46, 49
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	95	1,16	0,01*	1,98	—	70
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95	1,52	0,01*	3,41	—	70
$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	95	2,23	0,01*	7,35	—	70
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95	2,26	0,01*	6,34	—	70
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95	2,10	0,01*	8,5	—	70
$[-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	95	1,82	0,01*	4,88	—	70
Перкарбонаты						
$(\text{CH}_3\text{OCO}-\text{O}-)_2$	50	1,16	0,025	17,4	—	72
 $-\text{OCO}-\text{O}-$	50	1,04	0,025	14,0	—	72
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-\text{O}-)_2$	50	0,853	0,025	9,4	—	72

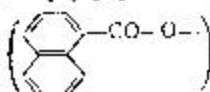
* Приведена концентрация перекисных групп.

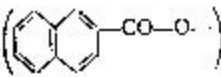
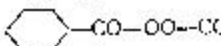
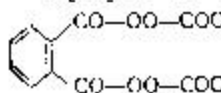
Продолжение табл. 7.4

Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость полимеризации $k_p \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Начальная концентрация перекиси, 10^2 ·моль·л ⁻¹	Константа скорости полимеризации k_p , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	ΔT разгирерации, град. Кельвина	Температура
Дицилперекиси симметричные						
$(CH_3CO-O-)_2$	70	2,14	0,014	33,6	—	45
$(CH_3CH_2CO-O-)_2$	73,5	2,75	0,025	28,7	30,7	46, 69
$[CH_3(CH_2)_4CO-O-]_2$	73,5	3,16	0,025	37,8	28,2	45, 46, 69
$[CH_3(CH_2)_2CO-O-]_2$	70	4,45	0,014	304	—	45
$\{(CH_3)_2CHCO-O-\}_2$	70	9,1	0,014	606	—	45
$[CH_3(CH_2)_3CO-O-]_2$	73,5	3,23	0,025	39,5	28,5	46, 69
$[CH_3(CH_2)_4CO-O-]_2$	70	2,06	0,014	10,9	29,7	45, 46, 69
$[CH_3(CH_2)_6CO-O-]_2$	70	2,17	0,014	34,4	—	45
	73,5	3,69	0,025	51,6	28,0	45, 46, 69
$[CH_3(CH_2)_8CO-O-]_2$	73,5	3,44	0,025	44,8	28,6	46, 69
$[CH_3(CH_2)_9CO-O-]_2$	73,5	3,42	0,025	44,2	29,2	46, 69
$[CH_3BrCHCH(CH_2)_4CO-O-]_2$	70	2,00	0,014	20,3	—	45
$[CH_3(CH_2)_6CO-O-]_2$	70	2,06	0,014	31,0	28,2	45, 46, 69
$[CH_3(CH_2)_8CO-O-]_2$	70	2,06	0,014	31,0	—	45
$[CH_3(CH_2)_9CO-O-]_2$	70	1,88	0,014	25,8	29,5	45, 46, 69
$[CH_3(CH_2)_{10}CO-O-]_2$	70	1,84	0,014	24,8	31,0	45, 46, 69
$\left[\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_6CIBr \\ \\ O-O-CO(CH_2)_6CIBr \end{array} \right]_2$	70	1,85	0,014	25,1	—	45
$[CH_3CH=CHCO-O-]_2$	70	2,53	0,014	46,9	—	45
$(CH_2=CHCH_2CO-O-)_2$	20	0,35	0,014	42,8	—	45
$[CH_3(CH=CH)_2CO-O-]_2$	70	2,35	0,014	40,4	—	45
$[CH_3CH=CH(CH_2)_3CO-O-]_2$	70	2,08	0,014	31,6	—	45
$\left[\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_7CH \\ \\ -O-CO(CH_2)_7CH \end{array} \right]_2$	70	1,84	0,014	24,8	—	45
$\left[\begin{array}{c} \text{Cyclohexyl} \\ \\ -O-CO-O- \end{array} \right]_2$	50	2,62	0,014	157	—	45

Продолжение табл. 7.4

Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость полимеризации $k_p \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Начальная концентрация перекиси, 10^2 ·моль·л ⁻¹	Константа скорости полимеризации k_p , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	ΔT разгирерации, град. Кельвина	Температура
$(C_6H_5CO-O-)_2$	70	1,26	0,014	11,6	31,0	45, 46, 59, 69
$(o-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	70	5,57	0,014	227	—	45
	70	4,01	0,014	109,5	28,4	69
$(m-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,43	0,014	14,9	—	45
$(n-CH_3OC_6H_4CO-O-)_2$	70	2,05	0,014	30,7	—	45
	70	0,785	0,014	4,5	—	45
$[2,3-(CH_3O)_2C_6H_3CO-O-]_2$	70	3,31	0,014	80	—	45
$(o-C_6H_4OC_6H_4CO-O-)_2$	70	5,20	0,014	198	—	45
$(n-C_6H_4OC_6H_4CO-O-)_2$	70	2,00	0,014	31,0	—	45
$(o-CH_3COOC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,52	0,014	16,9	—	45
$(n-CH_3COOC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,20	0,014	10,5	—	45
$[n-Cl(CH_2)_7OC_6H_4CO-O-]_2$	70	2,03	0,014	30,1	—	45
$[n-(C_6H_4CH_2O)_2C_6H_4CO-O-]_2$	70	5,20	0,014	198	—	45
$(o-FC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,52	0,014	16,9	—	45
$(m-FC_6H_4CO-O-)_2$	70	0,91	0,014	6,05	—	45
$(n-FC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,1	0,014	8,85	—	45
$(o-ClC_6H_4CO-O-)_2$	70	2,58	0,014	48,7	—	45
$(m-ClC_6H_4CO-O-)_2$	70	0,91	0,014	6,05	—	45
	70	1,34	0,014	12,25	28,4	59
$(n-ClC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,11	0,014	9,02	—	45
	70	1,47	0,014	14,7	28,7	59
$(2,3,4,5-Cl_4C_6HCO-O-)_2$	70	1,39	0,014	14,1	—	45
$(o-BrC_6H_4CO-O-)_2$	70	4,42	0,014	143	—	45
	70	3,1	0,014	65,5	25,8	59
$(m-BrC_6H_4CO-O-)_2$	70	0,925	0,014	6,26	—	45
	70	1,24	0,014	10,5	31,0	59
$(n-BrC_6H_4CO-O-)_2$	70	1,09	0,014	8,7	—	45
	70	1,66	0,014	18,8	28,8	59

Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость димеризации $\times 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	На долю катиона тираля перекиси, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Константа скорости димеризации $\times 10^4$, сек^{-1}	Экст. поглощения, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Литература
$(o\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,026	0,014	0,049	—	45
$(m\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,91	0,014	6,05	—	45
$(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	2,11	0,014	32,5	—	45
$(o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,417	0,014	1,27	—	45
$(m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,38	0,014	1,05	—	45
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,215	0,014	0,34	—	45
$(3\text{-NO}_2\text{-6-ClC}_6\text{H}_3\text{CO-O-})_2$	70	0,44	0,014	1,42	—	45
$[3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-O-}]_2$	70	0	0,014	0	—	45
$[C_6H_5CH_2CO-O-]_2$	70	0,077	0,014	5,06	—	45
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	2,515	0,014	46,2	—	45
$(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,105	0,014	9,9	—	45
	70	1,92	0,014	25,2	30,6	53
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	1,57	0,014	18,0	—	45
	70	1,94	0,014	25,6	30,4	53
$(n\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	0,9	0,014	5,9	—	45
$[C_6H_5(CH_2)_2CO-O-]_2$	70	2,16	0,014	34,1	25,1	45, 46, 69
$[C_6H_5CH_2CH_2CO-O-]_2$	70	1,92	0,014	26,9	—	45, 46, 69
$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCO-O-})_2$	70	2,08	0,014	31,6	—	45
$(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=HCO-O-})_2$	70	0,405	0,014	1,19	—	45
$[3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-O-}]_2$	70	1,315	0,014	12,0	—	45
$(n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	1,495	0,014	16,3	—	45
$[C_6H_5(CH_2)_3CO-O-]_2$	73,5	2,32	0,025	20,4	28,3	40, 69
$(n\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	1,215	0,014	10,8	—	45
$[n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-}]_2$	70	1,515	0,014	17,5	—	45
$[2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-O-}]_2$	70	7,32	0,014	365	26,2	53
$[C_6H_5(\text{CH=CH})_2\text{CO-O-}]_2$	70	0,44	0,014	1,42	—	45
$[n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-}]_2$	70	1,69	0,014	21,0	—	45
$(n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-O-})_2$	70	1,39	0,014	14,1	—	45
	70	7,20	0,014	370	—	45

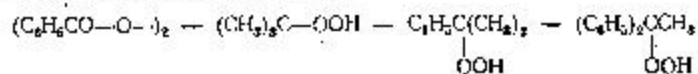
Перекисное соединение	Температура, °C	Скорость димеризации $\times 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	На долю катиона тираля перекиси, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Константа скорости димеризации $\times 10^4$, сек^{-1}	Экст. поглощения, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Литература
	70	1,33	0,014	12,95	—	45
Диакислереактив несимметричные						
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,52	0,014	15,75	32,2	53, 54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,39	0,014	13,2	26,7	53, 54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,93	0,015	25,5	28,4	54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,52	0,014	15,75	32,5	53, 54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,93	0,015	25,5	30,2	54
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,38	0,014	13,0	30,7	53, 54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,52	0,014	16,75	31,6	54
	70	3,07	0,014	64,3	18,4	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,77	0,014	21,3	28,4	53
	70	1,94	0,014	27,5	—	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-COCH}_2\text{Cl}$	70	1,97	0,014	26,5	29,7	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-COC}_2\text{H}_5$	70	1,47	0,014	14,7	28,7	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-CO(CH}_2)_2\text{CH}_3$	70	1,51	0,014	14,9	28,9	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-COCH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	70	1,38	0,014	13,0	30,6	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OO-CO(CH}_2)_3\text{CH}_3$	70	1,75	0,014	20,9	—	45
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	2,42	0,014	39,6	30,4	53
$o\text{-CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,91	0,014	24,9	29,7	53
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	2,71	0,014	50,0	28,3	53
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	0,725	0,014	3,59	—	45
	70	0,555	0,014	4,98	28,7	53
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_2\text{CH}_3$	70	0,53	0,014	1,91	—	45
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CO-OO-COCH}_3$	70	1,89	0,014	24,3	29,7	53, 54
Диперекиси диацетального ряда						
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO-OO-COC}_6\text{H}_5$	70	1,265	0,017*	11,7	—	45
	70	1,35	0,007*	13,7	—	45

* Суммарная концентрация перекисных групп в растворе.

могут рассматриваться как микрофазы, в которых процесс полимеризации развивается согласно закономерностям полимеризации в массе. Поэтому в этом способе полимеризации применяются те же инициаторы, что при полимеризации в массе. Применение poorly растворимых инициаторов в этом случае малоэффективно, так как радикальный распад протекает в водной фазе и только часть образующихся радикалов переходит в капли мономера и инициирует полимеризацию.

Совершенно иной кинетический и толохимический характер полимеризации мы наблюдаем, когда в качестве стабилизаторов эмульсии применяются соединения типа мыл и мылоподобных. В толохимическом отношении полимеризация в таких системах, особенно в случае плохо растворимых в воде мономеров, протекает в мицеллах эмульгатора и образующихся на их основе полимерно-мономерных частицах^{66, 67}. Это предопределяет тот факт, что эмульгатор в процессе полимеризации играет роль кинетического фактора, влияя на скорость полимеризации и молекулярный вес образующихся полимеров, а также дисперсность получающихся латексов. Микрогетерогенность системы приводит к тому, что отдельные элементарные процессы полимеризации могут локализоваться в различных фазах системы. Так, процесс инициирования, в зависимости от применяемого инициатора, может идти на поверхности раздела фаз (поверхности мицелл), рост цепи — внутри мицеллы и полимерно-мономерных частиц, обрыв — на поверхности мицелл или полимерно-мономерных частиц. Эти особенности протекания элементарных реакций полимеризации приводят к тому, что наряду с повышением скорости полимеризации (при изменении природы или концентрации эмульгатора) мы можем констатировать увеличение средней степени полимеризации. Указанные особенности протекания элементарных актов полимеризации определяют преимущества использования в таких системах в качестве инициаторов полимеризации водорастворимых (или ограниченно растворимых в воде) перекисных соединений. В случае применения олеорастворимых инициаторов кинетические особенности протекания эмульсионной полимеризации могут не проявляться в должной мере, и преимущества эмульсионной полимеризации при этом также мало заметны.

Поэтому при эмульсионной полимеризации широкое распространение получили различные гидроперекисные инициаторы, распределяющиеся по водной и углеводородной фазам системы и характеризующиеся в этом случае высокой эффективностью. Интересно отметить, что, как показано Т. И. Юржиско⁶⁸, инициирующая активность перекисей при полимеризации в массе и при латексной полимеризации изменяется в зависимости от строения перекисей по противоположным законам. Так, инициирующая активность следующих перекисных соединений.

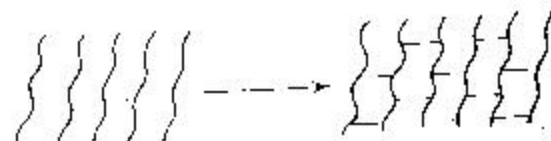


при проведении полимеризации в эмульсии возрастает в порядке написания перекисных соединений слева направо, в то время как при полимеризации в массе она уменьшается в той же последовательности.

Наличие водной фазы при эмульсионном способе полимеризации делает удобным применение окислительно-восстановительных систем для инициирования полимеризации. Описаны^{77, 78, 79} особенности поведения таких систем. Одним из компонентов этих систем является перекисное соединение. Применение окислительно-восстановительных систем позволяет проводить полимеризацию с высокими скоростями при низких температурах, регулируя скорость инициирования в широких пределах.

2. Применение перекисных соединений для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол*

Потребление органических перекисных соединений для отверждения ненасыщенных полиэфиров быстро увеличивается. Особенностью процесса отверждения этих продуктов является образование пространственного полимера:



Наиболее распространенными инициаторами реакции сополимеризации олигомеров эфиров малеиновой и фумаровой кислот с мономером являются кумилгидроперекись, перекисные производные метилэтилкетона и циклогексанона, перекись бензоила⁸⁰.

Для проведения отверждения при температурах ниже температуры термического распада перекисных производных используются окислительно-восстановительные системы⁸¹. В качестве ускорителей распада гидроперекисей и перекисных производных кетонов применяются органические соли металлов переменной валентности (капрлаты, нафтенаты, резинаты, линолаты кобальта, ванадия, марганца), а для диалкильных перекисей — третичные амины (диметиламин, диметил-*n*-толуидил, диэтаноланилин и др.⁸²⁻⁸⁴). Отверждение в интервале температур 50—80 °C наиболее успешно может быть проведено в присутствии дициклогексилмонопердикарбоната и ди-(4-*трет*-бутилциклогексил)-монопердикарбоната⁸⁵. Горячее отверждение при температурах выше 100 °C может проводиться в присутствии

* Раздел написан Х. В. Пубиной.

** Особенности применения перекисных соединений в производстве пленочных и лаковых полиэфирных покрытий в отличие от применения при отверждении в толстых слоях рассмотрены в¹²⁹⁻¹³⁰.

перекиси бензоила, *трет*-бутилперкарблата, *трет*-бутилперизопелларгоната и *трет*-бутилпербензоата.

Основной тенденцией в использовании перекисных соединений в области производства ненасыщенных полиэфиров является создание новых более эффективных и безопасных катализаторов. Американские фирмы начали выпускать перекиси с низкими температурами распада: перкарбонаты, *трет*-бутилперпаллат и другие высокоактивные перэфиры⁹⁴.

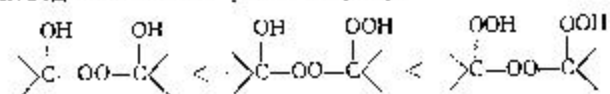
В последние годы для отверждения полиэфирных смол стали широко применяться системы, состоящие из двух или трех перекисей⁹⁵⁻⁹⁷. При этом может наблюдаться как ускоряющее, так и ингибирующее действие второго инициатора на отверждающую способность первого перекисного компонента. Так перекиси одинаковой химической природы, но различной активности — например, перекисные производные циклогексана низкой активности (Cyclohex B-50) и высокой активности (Cyclohex EB-50) — проявляют в смеси ярко выраженный синергический эффект⁹⁸. Отмечается уменьшение синергического действия перекисей при понижении температуры отверждения полиэфирных смол. Простая аддитивность действия наблюдается, например, для смеси перекиси ацетила — высокоактивная перекись метилэтилкетона как в присутствии, так и в отсутствие ускорителя, при повышенной температуре⁹⁹. Причиной синергического действия смесей перекисей обычно является повышение температуры при разложении менее стабильного компонента и в дальнейшем вовлечение в распад за счет роста температуры, а также подучиваемых процессов более стабильной перекиси. Ингибирующее действие, которое особенно заметно в случае добавок гидроперекисей, вероятно, связано с процессами переноса цепи через инициатор⁹⁷.

Применение смесей перекисей наряду с расширением возможностей регулирования скорости процесса позволяет улучшить физико-химические свойства конечного продукта. Сочетание ускорителя в промоторе или соускорителем даст возможность, кроме того, сократить время гелеобразования и отверждения полиэфиров и добиться большей глубины отверждения^{99, 98, 99}. Так, при введении диметиланилина в систему кумилгидроперекись — нафтенат кобальта скорость гелеобразования резко возрастает. В качестве соускорителей могут быть использованы диоксималеновая и аскорбиновая кислоты, β-дикарбонильные соединения (ацетилпирацетон и ацетоксусный эфир)⁹⁹. Промоторами могут служить нитрит натрия и нитрит бария⁹⁸. Для определения зависимости времени гелеобразования от концентрации инициатора предложены ряд эмпирических уравнений¹⁰⁰⁻¹⁰², а также выведено уравнение скорости гелеобразования полиэфирных смол в присутствии инициаторов радикальной полимеризации¹⁰³. Для оценки иницирующих систем прибегают к определению температур, развивающихся при экзотермической реакции отверждения^{94, 104, 105, 106}; применяют также метод измерения скорости полимеризации, основанный на термометрическом принципе¹⁰⁷⁻¹¹⁰.

Однако ни один из перечисленных выше методов оценки иницирующей активности перекисей не является универсальным. Если выбор инициатора высокотемпературного отверждения полиэфиров можно осуществить, используя данные о времени полураспада, то для выбора инициатора при низкотемпературном отверждении этих данных совершенно недостаточно, так как относительная активность перекисей значительно изменяется при выведении ускорителей⁹⁹. Так, например, данные испытаний ряда технических перекисных производных метилэтилкетона, выполненных на трех различных типах ненасыщенных полиэфирных смол⁹⁹, показали, что иницирующая способность систем перекисных производных метилэтилкетона — кобальтовый ускоритель на холоду растет в обратном направлении по сравнению с рядом, где эти же перекиси размещены в порядке возрастания их иницирующей способности при повышенной температуре в отсутствие ускорителя. Кроме того, при ориентировке на скорость термического распада перекисей в среде инертного растворителя не учитывается активность образующихся радикалов и возможное изменение скорости распада при переходе от углеводорода к ненасыщенной полиэфирной смоле в качестве среды.

Количественные данные о распаде перекисных соединений в присутствии ускорителей немногочисленны. Выше были приведены данные и ссылки на работы о распаде ряда гидроперекисей в окислительно-восстановительных системах. В работах^{111, 112} определены скорости распада перекисных производных циклогексана и метилциклогексана в присутствии нафтената кобальта.

В табл. 7.5 приведены данные о скорости термического и катализируемого нафтенатом кобальта распада перекисных производных карбонильных соединений, а также данные о скорости желатинизации полиэфирной смолы общего назначения ПН-3 под действием этих перекисных производных в смеси с кобальтовым ускорителем. Из этой таблицы видно, что если скорость термического распада перекисных производных кетонов растет в ряду



то скорость желатинизации (гелеобразования) и скорость катализируемого распада перекисей в этом же ряду падает¹¹³.

Следует отметить четкую связь между скоростью катализируемого распада и скоростью желатинизации полиэфирной смолы при 20 °С, т. е. можно оценивать активность перекисей для процесса отверждения на холоду по константе скорости их каталитического распада.

Скорость сополимеризации олигоэфиров малеиновой кислоты со стиролом под действием системы кумилгидроперекись — нафтенат кобальта существенно ниже, чем под действием системы перекисные производные циклогексана (или метилэтилкетона) — кобальтовый ускоритель¹¹⁴, однако глубина превращения при использовании

Таблица 7.5. Распад перекисных соединений в диметилфталате и жесткизации ненасыщенной диэфирной смолы ПН-3 под действием этих перекисей в смеси с кобальтовым ускорителем П-112

Начальная концентрация перекисных соединений 0,2-0,9 г/г, концентрация инициатора кобальта 0,004 моль/г (эквивалент 1%-ный раствор в стироле)

Перекисное соединение	Распад перекисных соединений		Жесткизация смолы
	термический распад		отношение смолы : перекисный агент : р-р : жесткизация, %
	(при 140 °C)	(при 140 °C)	
1-Перекись 1-оксидциклогексана	0,065	0,37	100:2:1
1-Оксид 1'-гидропероксициклогексана	0,21	0,64	100:2:1
1-Перекись 1-гидропероксициклогексана	1,6	3,0	100:2:1
1-Перекись 1-оксид-3-метилциклогексана	0,069	0,31	97:2:1
1-Оксид 1'-гидроперокси-3,3'-диметилциклогексана	0,41	0,72	97:2:1
1-Перекись 1-гидроперокси-3-метилциклогексана	0,02	2,1	97:2:1
1-Перекись 1-оксид-4-метилциклогексана	0,077	0,30	97:2:1
1-Оксид 1'-гидроперокси-4'-диметилциклогексана	0,20	0,60	97:2:1
1-Перекись 1-гидроперокси-4-метилциклогексана	1,1	2,4	97:2:1
Перекисный продукт метилциклогексана (МЭК-1)	0,36	1,4*	100:2:1
Перекисный продукт метилциклогексана (МЭК-3)	0,069	0,32*	100:2:1

* Смесь с сильным отверждением по ходу распада.

систем с перекисями карбонильных соединений (обобщ) ниже, чем в случае использования системы с кумилгидроперекисью (что показано путем полярографического определения глубины сополимеризации ненасыщенных составляющих смолы ПН-3)¹¹⁸. Соотношение состава исходного олигомера неперекисного эфира и отвержденного сополимера позволило установить, что системы с участием перекисных производных циклогексана и метилэтилкетона (и нафтената кобальта) инициируют преимущественно сополимеризацию олигомера эфира фумаровой кислоты со стиролом, а система кумилгидроперекись — нафтенат кобальта является эффективным инициатором сополимеризации также и олигомеров эфира малеиновой кислоты со стиролом. Применение гидроперекисного инициатора обеспечивает более высокую степень использования двойных связей.

При выборе инициатора отверждения и определения требуемого количества следует оценить также влияние типа перекиси не только на скорость и глубину реакции сополимеризации, но и на физико-механические свойства получающегося отвержденного сополимера¹¹⁸. Показано¹¹⁷, в частности, что при сополимеризации ненасыщенного олигоэфира и стирола количество эластичности стирола и фумаровой кислоты, вступающих в реакцию, сильно зависит от природы инициатора и его количества. В табл. 7.6 приведены данные о влиянии природы и дозировки перекисей на физико-механические свойства отвержденной смолы НПС-609-21М, из которых видно, что природа перекисного агента (а следовательно, его способность к распаду) не может служить единственным критерием для выбора отверждающей системы.

Выбор вида перекиси для отверждения существенно зависит и от состава компонентов сополимеризации. Композиции, содержащие в качестве сокомпонента вместо стирола такие мономеры, как диаллилфталат, диметакрилаты гликолей, акрилонитрил, триаллилцианурат и др., являются менее активными и имеют тенденцию к медленному отверждению в присутствии обычной системы перекисное производное — нафтенат кобальта. В этих случаях применяют в качестве ускорителя распада перекисей соединения западня^{118, 119}. Для отверждения олигоэфиров, содержащих диаллилфталат, предложено использовать высокие температуры отверждения и смешанные системы катализаторов¹¹⁹. Особенно эффективно синергическое действие небольших количеств перекиси бензоила и ряда перекисных производных, используемых для высокотемпературного отверждения: трет-бутилпербензоата, перекиси кумила, 2,5-диметил-2,5-ди-(пероксисбензил)-гексана, 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилпероксид)-гексана-3.

Сополимеризацию смесью ненасыщенных олигомеров, содержащих двойные связи с различным окружением, рекомендуют проводить при повышенных температурах в присутствии перекиси трет-бутила¹²⁰. Для сополимеризации олигоэфиров малеиновой кислоты с диметакрилатом триэтилентгличоля с успехом могут быть использованы перекисные производные метилэтилкетона в сочетании с нафтенатом

Таблица 7.6. Влияние природы и дозировки перекисного соединения на свойства смолы НПС-609-218¹¹⁶

Соотношение смолы : перекисный агент : нафтенат кобальта, вес. ч.	Время желатинизации, мин	Термостойкость по Бранделлу, часов		Термостойкость по ВИА, °С
		через 5 суток	через 60 суток	
Кумилгидроперекиси				
100:3:8	1440	9,6	15,1	168
100:4:8	1210	10,1	16,1	160
100:4:10	1150	9,6	17,1	167
Перекисные производные метилэтилкетона				
100:2:8	400	10,3	10,5	153
100:3:8	170	10,0	10,4	157
100:4:8	125	10,0	10,2	160
100:5:8	105	9,0	9,5	143
100:6:8	97	8,4	8,9	140
100:7:8	78	8,1	8,6	127
100:8:8	75	7,0	7,5	130
Перекисные производные циклогексанона				
100:3:4	480	7,1	9,2	135
100:3:5	345	10,0	11,5	132
100:3:6	222	10,1	11,4	158
100:3:7	180	11,1	12,5	165
100:4:7	125	8,2	12,1	158
100:5:7	105	8,2	11,2	144

кобальта¹²¹. Характеристики наиболее распространенных окислительно-восстановительных систем, применяемых для отверждения ненасыщенных полиэфиров смол, приведена в табл. 7.7. Используются также трехкомпонентные системы: кумилгидроперекись + нафтенат кобальта — тиокол¹²²; кумилгидроперекись + нафтенат кобальта + диметиланилин¹²³ или аминокислотные эфиры метакриловой кислоты¹²⁴, а также четырехкомпонентные окислительно-восстановительные системы, например кумилгидроперекись + перекисные производные циклогексаноны + нафтенат кобальта + диметиланилин¹²⁵.

3. Вулканизация полимеров органическими перекисными соединениями*

Органические перекиси получили широкое распространение как основные вулканизующие агенты для самых различных полимеров, особенно для каучуков. Впервые для этой цели И. И. Остроумовским была применена перекись бензоила¹²⁶. Однако широкую извест-

* Раздел написан З. И. Пудальмагом.

Таблица 7.7. Характеристика окислительно-восстановительных систем, применяемых для отверждения полиэфиров

Система	Характеристика системы				
	жизнеспособность		время отверждения	можно варьировать	чувствительность к лакированию воздухом
	полиэфир + перекисный агент	полиэфир — перекисный агент + ускоритель			
Перекись бензоила + третичный амин	Длинная	Длинная	Можно варьировать	Короткое	Нет
Перекисные производные кетона + соединения кобальта	Длинная	Длинная	Можно варьировать	Умеренное	Сильная
Гидроперекись (или перекись) — соединения ванадия	Короткая	Короткая	Короткое	Очень короткое	Сильная

ность перекисные вулканизующие агенты приобрели в последние 10—15 лет^{130, 131} в связи с появлением в промышленности насыщенных каучуков, не вулканизующихся серой (силоксановые, этиленпропиленовые, фторкаучуки и др.).

Цель вулканизации — превратить пластичный текучий растворимый полимер, каучук, в эластичную нетекучую и нерастворимую резину. Это достигается химическим (или радиохимическим) структурированием, т. е. сшиванием отдельных полимерных молекул в единую структуру, охватывающую весь объем взятого для вулканизации каучука.

Основным методом вулканизации непластифицированных каучуков до настоящего времени является метод вулканизации серой с ускорителями, хотя в последние годы исследуются многочисленные методы и перекисной вулканизации таких каучуков. Для насыщенных полимеров, у которых отсутствуют атакующие серой и ускорителями (при бессерной вулканизации) двойные связи и аллильные метиленовые группы, единственными промышленными вулканизующими агентами являются органические перекиси.

Дальнейшее рассмотрение вулканизующего действия перекисей требует количественной оценки их эффективности. Для этой цели служит величина эффективности структурирования, которая выражается отношением числа образовавшихся в полимерной системе сшивок к числу прореагировавших молекул перекиси¹³². В идеальном случае — при отсутствии деструкции, полимеризации и неэффективного расходования свободных радикалов эффективность структурирования, очевидно, должна быть равна единице. В действительности имеют место различные процессы и эффективность структурирования в значительной степени зависит от химической природы полимера, наличия или отсутствия добавок, условий вулканизации. В табл. 7.9 приведены значения эффективности структурирования различных полимеров под действием перекиси кумила при 150—160 °C.

При всех прочих одинаковых факторах способность органических перекисных соединений вулканизовать насыщенные полимеры зависит от способности свободных радикалов, возникающих при распаде перекисей, отрывать атом водорода от насыщенной полимерной цепи. Соображения теоретического характера говорят, что эта способность будет уменьшаться с увеличением стабильности радикала. Некоторые свободные радикалы можно расположить в следующий ряд по увеличению их стабильности¹³⁰: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, $\text{R}_3\text{CO}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$.

Изучение вулканизующей активности ряда несимметричных перекисей типа $\text{R}-\text{OO}-\text{R}'$, где R — *трет*-бутил, *трет*-амил или 1-метилциклогексил, R' — кумил или R — гентил-2, октил-3, трифенилметил, 1,1-дифенилэтил и т. д., R' — кумил, показало¹³⁰, что максимальной эффективностью обладает *трет*-бутилкумилперекись. Этот результат подтверждает приведенную выше зависимость и говорит о необходимости применения для вулканизации насыщенных

Таблица 7.9. Эффективность структурирования различных полимеров под действием перекиси кумила (при 150—160 °C)

Полимер	Эффективность структурирования	Литература
Бутадиен-стирольный каучук	12	133
То же	10	134
То же	5	135
То же, исчищенный	8,5	135
цис-1,4-полибутадиен	12	133
То же	10	134
Натуральный каучук	1	136
Полиизопрен (стереорегулярный)	1	137
Бутадиен-нитрильный каучук	1	134
Хлоропrenoвый каучук	0,5	134
Сополимер этилена с пропиленом (58:42)*	0,34	138
То же (65:35)*	0,40	138
Сополимер этилена с винилацетатом (50:50)*	0,29	139

* Мольное соотношение звеньев.

полимеров таких перекисных соединений, при распаде которых образуются метильные радикалы.

Образующиеся на первой стадии гомолитического распада *трет*-алкильных перекисей алкокси- или арилалкоксирадикалы обладают примерно одинаковой активностью и в вулканизации насыщенных полимеров играют незначительную роль¹³³, так как время их распада до кетона и метильного радикала меньше, чем время реакции с насыщенной углеводородной группой в полимере. В основном вулканизацию вызывают возникающие на второй стадии распада перекисных соединений короткоживущие радикалы, хотя доля того или другого процесса зависит от реактивности полимера. При реакции полимера с кумилоксирадикалом получается фенилизопропанол; реакция образования из кумилоксирадикала метильного радикала сопутствует образованию эквивалентного количества ацетсфенсала, что дает возможность количественно судить о направлении реакции распада.

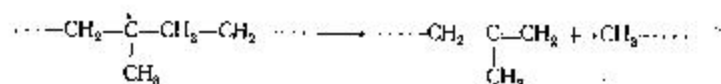
Три основных типа насыщенных углеводородных полимеров, имеющих в промышленности с нормальной структурой (полиэтилен), с третичными (полипропилен, этилен-пропиленовый каучук) и четвертичными (полиизобутилен) атомами углерода — по-разному реагируют на действие перекиси кумила. Реакция перекиси с рядом модельных соединений (углеводородов), имитирующих структуру перечисленных полимеров, подтверждает зависимость соотношения образующихся фенилизопропанола и ацетсфенсала от реакционной способности (реактивности) соединений¹³⁴:

Углеводород	Соотношение кетон : спирт
n-Декал	1,12
2,3-Диметилбутан	0,90
2,2-Диметилбутан	Спирта кет
Изобутан	Спирта кет

В случае полиизобутилена вследствие малой стабильности образующихся полимерных радикалов преобладает деструкция полимера:



В сополимере этилена и пропилена преобладает структурирование, хотя и имеет место деструкция по схеме¹⁴²



Подобной деструкции не происходит, если радикал в полимерной цепи образовался при отрыве атома водорода от группы CH_2 . Поэтому с увеличением количества этиленовых звеньев в сополимере уменьшается степень его деструкции при вулканизации, т. е. увеличивается эффективность структурирования (см. табл. 7.9). При полном отсутствии пропиленовых звеньев в полимере, т. е. в случае полиэтилена, эффективность структурирования равна¹⁴³ 1, что подтверждает сказанное выше. При использовании перекиси бензоила для вулканизации этилен-пропиленового сополимера эффективность очень велика (90%), если вулканизация ведется¹⁴⁴ при 75–88 °C. Вероятно, такая невысокая температура сводит к минимуму процессы деструкции. Следует иметь в виду, что при вулканизации под действием перекиси кумила некоторая часть кумилокспирадикалов присоединяется к полимерным радикалам этилен-пропиленового каучука, о чем свидетельствует остаточная радиоактивность в вулканизате при использовании меченой перекиси¹⁴⁵.

При вулканизации под действием перекиси кумила ненасыщенных каучуков положение существенно меняется, так как скорость отрыва атома водорода в аллильном положении кумилокси-радикалом больше, чем скорость его распада до ацетофенона и метильного радикала. Поэтому при вулканизации натурального каучука в продуктах реакции обнаруживается в основном 2-фенилизопропанол-2 (из продуктов превращения перекиси)¹⁴⁶. Реакционная способность атомов водорода в группах CH_3 , CH_2 и CH насыщенных полимеров относится¹⁴⁷ как 1 : 6 : 17, тогда как атомы водорода (CH_2 -групп) в изопрепных остатках бутилкаучука (сополимер изобутилена с 2% изопрена) в 300 раз активнее к атаке кумилокси- и метильных радикалов, чем в изобутиленовых звеньях¹⁴⁷.

Взаимодействие перекиси кумила с 2,6-диметилпентадиеном-2,6, представляющим собой хорошую модель натурального каучука, дало с выходом около 100% (на перекись) дегидродимер — результат

отрыва атома водорода в положении 4 или 5 с рекомбинацией двух образовавшихся радикалов¹⁴⁸; энергия активации этой реакции первого порядка 32 ккал/моль. Сравнивая эти данные с энергией активации распада перекиси кумила в додекане, равной 33,5 ккал/моль, можно заключить, что кинетику реакции определяют стадии разложения¹⁴⁹.

Аналогично в полиизопрене и натуральном каучуке каждая распавшаяся молекула перекиси вызывает образование одной спивки^{149, 161}, хотя некоторые авторы^{147–162} указывают на сочетание процессов полимеризации и деструкции цепи, суммарно дающих эффективность структурирования, равную 1. Изучалась зависимость плотности структурной сетки от количества распавшейся перекиси, и установлена определенная корреляция между этими величинами^{156, 160}, хотя и не строгая¹⁵⁹.

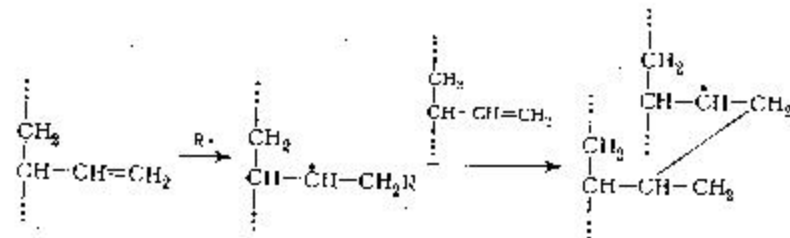
В отличие от 2,6-диметилпентадиена-2,6 α -олефины, например дивен-1, реагируют с радикалами двойко. Они отщепляют атом водорода в аллильном положении или присоединяются по двойной связи, начиная полимеризационную цепь¹⁴⁹. Основную роль в этом процессе играют метильные радикалы, как видно из соотношения продуктов кетон/спирт. Легкость отрыва кумилокспирадикалами атомов водорода от полимерной цепи, оцениваемая по величине соотношения кетон/спирт, уменьшается в ряду: *цис*-полиизопрен, полиоксипропилен, поливинилбутиловый эфир, поли-(гептен-1), этиленпропиленовый сополимер¹⁶⁰. Для ненасыщенных полимеров такая зависимость приведена в табл. 7.10.

Таблица 7.10. Эффективность структурирования ненасыщенных каучуков под действием перекиси кумила и соотношение образующихся ацетофенона и кумилового спирта

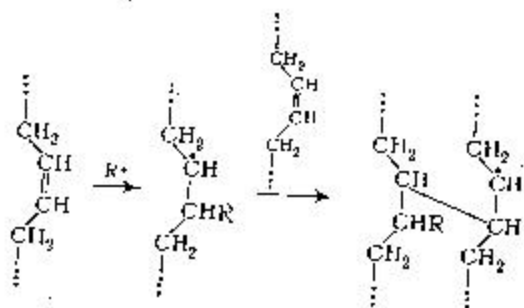
Каучук	Эффективность структурирования, усл. на молекулу	Соотношение кетон : спирт (при 150 °C)
Бутадиен-стирольный	12,5	0,07
<i>цис</i> -Бутадиеновый	10,5	—
Натуральный	1,0	0,13
Бутадиен акриловый	1,0	0,3
Хлоропреновый	0,5	4,4

С направлением реакции дивена-1 в сторону полимеризации можно связать высокую степень структурирования бутадиен-стирольного каучука и *цис*-полибутадиена¹⁶¹, говорящую о цепном механизме¹⁶². При этом эффективность действия перекисей уменьшается в следующем ряду: перекись кумила, перекись *трет*-бутила, перекись *трет*-бутилгидроксила, перекись бензоила. Начало цепи инициирует метильный радикал, о чем говорит отсутствие в ИК-спектре вулканизата полос, соответствующих кумилоксигруппам¹⁶³.

Высокое значение эффективности структурирования бутадиен-стирольного каучука можно объяснить полимеризацией большого количества стерически легко доступных винильных групп¹⁶⁴

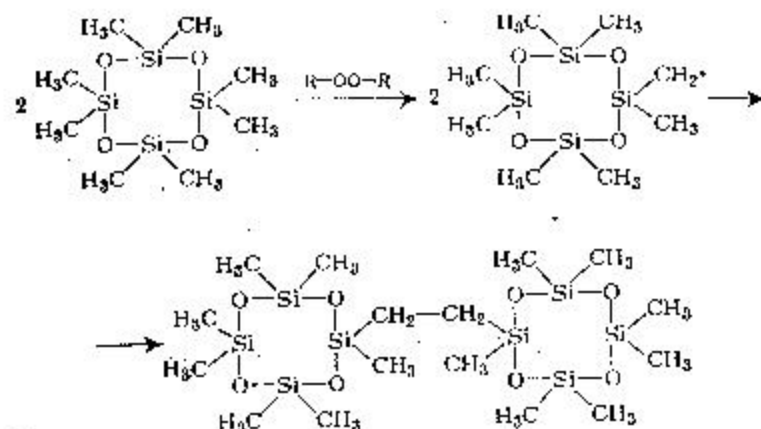


а для *цис*-полибутадиена — наличием нескольких процентов тех же винильных групп и регулярно расположенных незакрытых двойных связей



что подтверждается и данными ИК-спектров^{165, 166}. В ряде работ¹⁶⁷⁻¹⁷² указывается на некоторые детали механизма перекисной вулканизации ненасыщенных каучуков.

Органические перекисные соединения являются важнейшими вулканизующими агентами для силиконовых каучуков. Существует два типа этих каучуков, принципиально отличных по своей реактивности к действию перекисей. Один тип, представляющий скорее исторический интерес, — это полностью насыщенные полимеры, например полимеры, содержащие группы $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ или $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ (вместе). Для их вулканизации требуется большая дозировка перекиси кумила или перекиси бензоила (2—4%), причем с увеличением дозировки перекиси эффективность структурирования усиливается. Механизм вулканизации состоит в этом случае в отрыве атома водорода от боковой метильной группы и рекомбинации образовавшихся полимерных радикалов, как было показано¹⁷³ на модельном соединении — октаметилдицикотетрасилоксане:



Второй, современный, тип силиконовых каучуков содержит в цепи небольшое количество (0,1—1 мол. %) винильных групп, связанных с атомом кремния. Для достижения оптимальной степени вулканизации каучуков этого типа требуется в 10 раз меньше перекиси (0,3—0,5%) ибо эффективность структурирования резко увеличивается^{174, 175}. Развивается цепной разветвленный процесс, в котором принимают участие промежуточно образующиеся за счет реакции с кислородом воздуха полимерные гидроперекиси¹⁷⁶. Вулканизация фторсодержащих каучуков перекисными соединениями принципиально не отличается от вулканизации насыщенных углеводородных полимеров¹⁷⁷.

Как на окислительные реакции, на вулканизацию каучуков перекисными соединениями сильно влияют различные добавки, что дало возможность разработать многочисленные новые методы вулканизации и модифицирования каучуков. Весьма характерной в этом отношении является реакция распада перекиси кумила в системе натуральный каучук — растворитель^{177, 178}. В достаточно разбавленных растворах каучука в толуоле, о-ксилоле, мезитиле и других растворителях вулканизация подавляется и в основном происходит модифицирование каучука путем алкилирования его радикалами растворителя. Если в реагирующей системе каучук — перекись присутствуют другие добавки, например, сера, то ход реакции будет меняться. Так, при увеличении соотношения сера:перекись кумила радикальный характер вулканизации натурального каучука этой системой переходит в ионный¹⁷⁹, добавки серы влияют и на скорость реакции¹⁸⁰. На характер распада перекиси кумила в присутствии серы большое влияние оказывает температура¹⁸¹. Так, в минеральном масле при 130 °C распад идет по гетеролитическому, а при 160 °C — уже по гомолитическому механизму. В присутствии серы уменьшается эффективность структурирования, что связано с большим расходом свободных радикалов на

размыкание связей S—S в молекуле S_n. При этом сера также принимает участие в вулканизации, образуя дисульфидные мостики между молекулами каучука¹⁸²; скорость расходования серы при вулканизации в присутствии перекиси значительно больше, чем без нее¹⁸³. Указывается, что серосодержащие вулканизующие агенты типа тиурамдисульфидов, дисантатов и других в присутствии перекиси действуют аналогично^{182, 184}.

Описанное действие серы при перекисной вулканизации оказалось особенно полезным по отношению к насыщенным каучукам. При этом уменьшается отношение числа актов деструкции к сшиванию, увеличивается эффективность структурирования^{146, 146}. При одинаковой плотности пространственной сетки вулканизаты этилен-пропиленового каучука, полученные с помощью перекиси кумила с серой, дали по сравнению с бессерными вулканизатами увеличение прочности и относительного удлинения при разрыве примерно на 15%. При этом в серном вулканизате в 15% поперечных связей содержится сера¹⁸⁵; гибкие серные мостики обуславливают большую эластичность резин. Изменение природы поперечных связей позволяет в некоторой степени менять физико-механические свойства резин. Так, вулканизаты этилен-пропиленового каучука, полученные с использованием перекиси кумила в смеси с 1% *n*-хипондиоксима и 0,2% серы, более жестки (имеют больший модуль)¹⁸⁷, так как мостики, образовавшиеся в результате присоединения хипондиоксима к полимерным радикалам, малоподвижны.

Добавки, принимающие вторичное участие в перекисной вулканизации и модифицирующие свойства резин, получили название сшивающих агентов, так как их основная роль состоит именно в образовании сшивок определенной химической природы между молекулами каучука. Как правило, при этом происходит одновременно и увеличение эффективности структурирования. Помимо серы особенно большое применение в качестве сшивающих агентов получили различные органические соединения, содержащие боксы одной перекисно-двойной связи. Изучение механизма действия в перекисной вулканизации этилендиметакрилата [α, β -ди-(акрилокси)-этан]^{188, 189}, солей метакриловой кислоты^{190, 191}, комплексов соединений производных винилпиридина¹⁸², *m*-фенилсидималеимида¹⁸³ показало, что одновременно происходит полимеризация сшивающего агента и присоединение его радикальных концов (пириника) к полимерным радикалам каучука, образующимся под действием перекисного соединения (вулканизирующего с прививкой)¹⁹². Указание на то, что при этом образуется структура типа «сетка в сетке»¹⁹³, по-видимому, не соответствует действительности. Удалось также провести вулканизацию с прививкой в системе каучук — перекись — олигоэфиракрилат¹⁹⁴. Из других сшивающих агентов можно назвать различные терпены и ненасыщенные каучуки¹⁸⁵, диаллифталат и триаллилцианурат¹⁹⁵, причем последний с перекисью кумила в соотношении 1 : 1 дает 100%-ное увеличение эффективности структурирования по сравнению с вулканизацией в отсутствие сшивающего агента.

ча¹⁸⁶. Действие сшивающих агентов проявляется как на ненасыщенных, так и на насыщенных каучуках.

Во всех описанных выше процессах первостепенную роль играют перекисные соединения, поэтому исследованию и выбору наиболее эффективных и практически удобных из них посвящено огромное количество работ. Изучение ряда перекисных соединений с точки зрения их стабильности, температур распада, удобства применения, влияния на технологические свойства резиновых смесей с этими перекисями и свойств вулканизатов на одной из начальных стадий применения перекисей в процессе вулканизации показало¹⁸⁷, что наиболее подходящей является перекись кумила. Именно по этим причинам данная перекись получила вначале широкое распространение для исследовательских работ и в промышленности. Однако применение перекиси кумила в промышленности сдерживается тем обстоятельством, что при ее разложении образуется высокотоксичный ацетофенон, уже пороговая концентрация запаха которого при длительном вдыхании вызывает раздражение слизистых оболочек и отек легких. Поэтому при работе с резинами, содержащими продукты распада перекиси кумила, необходимо соблюдение ряда мер предосторожности и прежде всего — наличие эффективной системы приточно-вытяжной вентиляции (в некоторых случаях для маскировки запаха ацетофенона, образующегося при распаде перекиси кумила, в резиновые смеси добавляют основную смолу из расчета 0,5—1,5 вес. ч. смолы на 1 вес. ч. перекиси¹⁸⁴). Эта токсикологическая особенность перекиси кумила привела к необходимости поиска других перекисей, которые не уступали бы ей по вулканизующим свойствам, но давали бы нетоксичные продукты распада¹⁸⁸.

Одной из таких перекисей является перекись *трет*-бутила, которая по вулканизующей активности почти не уступает перекиси кумила, но не дает токсичных продуктов распада. Однако перекись *трет*-бутила весьма летуча, что мешает работе с ней. Чтобы преодолеть эту трудность, перекись наносят на целлюлозные молекулярные сита^{189, 200}, вместе с которыми она вводится в резиновую смесь и которые в умеренных количествах не влияют на свойства резин. Уменьшения летучести перекиси *трет*-бутила добиваются также ее галогенированием, используя для вулканизации, например, перекись дихлор-*трет*-бутила²⁰².

В последние годы ярко проявляется тенденция к синтезу перекисных соединений, содержащих две или более перекисных группировки в молекуле, с целью их использования для вулканизации каучуков. Хорошим вулканизующим действием обладают бифункциональные перекиси производные алифатических и ароматических гликолей. Из алифатических перекисей этого типа широко рекламируется²⁰⁴ 2,5-диметила-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан, 50%-ный раствор которого получил фирменное наименование²⁰⁴ варокс (Verox). В некоторых случаях более активным вулканизующим действием обладает ацилированный аналог перекисного компонента парокса—2,5-диметила-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан-3.

Таблица 7.11. Сравнительные данные по термическому распаду ряда перекисей²²⁸

Перекись	Период полураспада, мин		
	при 140 °C	при 160 °C	при 180 °C
Перекись I ($R-R'-C=C$, $R''=R'''=C(I)_2$)	480 (на 8-10%)	480	480
Перекись I ($R-C\equiv C$, $R'=(CH_2)_8$, $R''=R'''=CH_3$)	720	300	100
Перекись I ($R=R'=(CH_2)_8$, $R''=R'''=CH_3$)	210	40	7
Перекись I ($R=R'-C\equiv C$, $R''=C_6H_5$, $R'''=CH_3$)	480 (на 8-10%)	510	50
Перекись трет-бутила	450	22-25	2,3
2,5-Диметил-(2,5-ди- <i>н-проп</i> -бутилперокси)-гексан	55	6-8	0,6
2,5-Диметил-2,5-ди-(<i>н-проп</i> -бутилперокси)-гексан-3	105	12-15	1,6
Перекись кумила	45	4-7	0,9

перекиси в шель имеют сопротивление на разрыв большее, чем резины из каучуков — сополимеров с тремя другими перечисленными перекисями, а прочность резин из всех пероксидатных каучуков выше, чем резины из каучука СК-25, вулканизованного с помощью перекиси кумила.

Наличие разобранного ассортимента органических перекисных соединений позволило разработать большое число рецептур резин, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям промышленности. Практическое применение перекисных соединений для вулканизации идет в основном по следующим направлениям:

- 1) вулканизация ненасыщенных каучуков, приводящая к модифицированию свойств вулканизаторов по сравнению с серными;
- 2) вулканизация кремнийорганических эластомеров — практически единственный промышленный способ изготовления резин из полимеров этого типа;
- 3) вулканизация насыщенных органических полимеров — наиболее важный метод получения резин из них;
- 4) совулканизация полимеров различной природы, что дает возможность резко менять свойства резин и что наиболее просто осуществимо только с применением пероксидных соединений в качестве вулканизующих агентов.

Вулканизация ненасыщенных каучуков. Основное преимущество перекисных вулканизаторов ненасыщенных каучуков — натурального, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, полученных как с помощью перекиси кумила^{228, 229}, так и с помощью перекиси трет-бутила²³¹, перед серными вулканизаторами состоит в лучшей устойчивости к тепловому старению и окислению²³². По этим показателям перекисные вулканизаты одинаковы с вулканиза-

тами, полученными с помощью тетраметилтиурамдисульфида (без свободной серы)²³³, и радиационными²³⁴. Окисление кумилперекисных вулканизаторов *цис*-полибутадиена, защищенных *N,N'*-дифенил-1-фенилендиаминном, приводит к значительному удлинению индукционного периода в сравнении с серными вулканизаторами²³⁵. Жидкие ненасыщенные каучуки эффективно вулканизуются²³⁶ только серой в сочетании с перекисью кумила.* Перекисные вулканизаты обладают лучшими динамическими свойствами в широком диапазоне частот механической деформации, чем серные^{237, 238}. Резины с отличной стойкостью поверхности к действию УФ-излучения получают с использованием 2,5-ди-(*н-проп*-бутилперокси)-2,5-диметилгексана и 2,7-диметил-2,7-ди-(*н-проп*-бутилперокси)-октана²³⁹, тогда как серные вулканизаты в этих условиях разрушаются с поверхности. В то же время серные вулканизаты более прочны, чем полученные с помощью перекисей без добавок, и имеют меньшую остаточную деформацию^{240, 241, 242, 243}.

Органические перекисные соединения применяют также для вулканизации насыщенных каучуков совместно с различными добавками: с соединениями металлов переменной валентности, что дает возможность уменьшить дозировку перекиси и увеличить термостойкость вулканизата²⁴⁴, с три-(2-метилазиридинил-1)-фосфиноксидом для увеличения прочности и термостойкости²⁴⁵, с сажей, обработанной гекса-(2-метилазиридинил-1)-пергидро-2,4,6-трифосфа-1,3,5-триазинном для получения низкомолекулярной резины²⁴⁶, с *н*-фенилендиаминидом²⁴⁷⁻²⁴⁹. Для вулканизации натурального каучука, наполненного кислотными сажами, с помощью перекиси кумила добавляют оксиды металлов²⁵⁰.

Значительное улучшение комплекса свойств резин из бутадиен-нитрильного каучука в сравнении с серными и тиурамными вулканизатами достигается вулканизацией сероподородом на цеолите в присутствии 0,05—0,5% (на каучук) перекиси кумила²⁵¹.

Таким образом, вулканизация органическими перекисными казалося бы уже истерпавших себя ненасыщенных каучуков таит много возможностей для направленного изменения свойств резин.

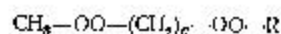
Вулканизация насыщенных органических полимеров. Резиновые смеси для перекисной вулканизации этилен-пропиленового каучука (ЭПК) содержат меньше ингредиентов, чем смеси для серной вулканизации, и обладают хорошими технологическими свойствами²⁵². При перекисной вулканизации допускается применение тех же наполнителей и масел, которые обычно применяются в резиновой промышленности. Резины, получаемые из ЭПК перекисной вулканизацией, вследствие насыщенности структуры полимера обладают хорошей стойкостью во многих химически агрессивных средах, достаточно термостойки (до 175 °C), устойчивы к действию озона. Сам каучук меньше разрушается при смешении на вальцах, чем на-

* Указывается, что вулканизация с помощью перекиси кумила изотермизированного натурального каучука идет эффективнее, чем неизомеризованного²³⁸.

туральный и бутадиев-стирольный^{250, 251}, хотя резины из ЭПК более пригодны для кислорода²⁵².

Основным вулканизующим перекисным агентом для ЭПК до недавнего времени являлась перекись кумила, которая позволяет выявить самые ценные свойства этого полимера^{218, 253-255}. Оптимальные дозировки перекиси кумила²⁵⁶ и часто применяемой для вулканизации перекиси *трет*-бутила²⁶⁰ 3—5%. Получаемые при этом резины, содержащие сажу в качестве наполнителя, имеют предел прочности при растяжении около 150—200 кгс/см^2 и относительное удлинение при разрыве 200—500%. При 160 °C оптимальное время вулканизации с перекисью кумила составляет²⁶⁰ 30 мин. Повышая температуру, можно сократить продолжительность вулканизации (большое значение быстрая вулканизация имеет в кабельной промышленности, где каучук вулканизуют на проводе по непрерывной технологии). При дозировке перекиси кумила 3% и 200 °C продолжительность вулканизации составляет²⁶⁰ 4 мин.

Аналогично ЭПК органическими перекисными соединениями вулканизуются и другие насыщенные углеводородные полимеры, например сополимер²⁶³ этилена с бутеном-1 и особенно — полиэтилен для кабельной промышленности²⁶⁴⁻²⁶⁶. Вулканизованный полиэтилен в сравнении с невулканизованным имеет повышенную устойчивость к деформации при высоких температурах и повышенную стойкость к износу. Лучшие результаты при вулканизации полиэтилена дают перекись кумила и не придающие неприятного запаха материалам перекись *трет*-бутила и *n*- и *m*-ди-(*трет*-бутилпероксипропил)-бензолы²⁷¹⁻²⁷³. Предложено также использовать перекись *n*-изопропилкумила²⁷⁴, 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан²⁷⁵, 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан-3²⁷⁶, *трет*-бутилпербензоат²⁷⁷, третиопервичные несимметричные диперекиси строения



где R — *трет*-бутил или кумил, *n* — 4 или 10.

Новый тип вулканизатов получают из посеклоподобного атактического полипропилена²⁷⁹, вулканизуя его в смеси с 5% перекиси бензоила и 0,7% серы (40 мин при 110 °C). Резиноподобный материал образуется²⁸⁰ и при вулканизации смеси 100 вес. ч. изотактического полипропилена с 60,5 вес. ч. дивинилбензола, 15,4 вес. ч. этилциклогексанола, 24,1 вес. ч. насыщенного аралкама и 2 вес. ч. перекиси кумила при 170 °C в течение 30 мин.

Так как повышение кислотности среды вызывает ионный распад перекиси кумила, то эффективность вулканизации каучуков в присутствии кислых наполнителей (с pH менее 6) резко снижается²⁸¹. В этих случаях для активирования вулканизации в резину добавляют мыла двухвалентных металлов — магния, цинка, свинца²⁸² или окислы этих металлов^{283, 284}, которые нейтрализуют среду, а также органические основания — дифенилгуанидин²⁸⁵ или диметиламин²⁸⁶.

Перечисленные примеры дают представление о возможностях перекисной вулканизации насыщенных полимеров. В то же время практические рецептуры резиновых смесей всегда содержат различные сшивающие агенты, улучшающие свойства вулканизатов. Наиболее распространенным из этих агентов является сера, позволяющая в значительных пределах регулировать свойства резины, а в некоторых случаях получать совершенно уникальные результаты. Так, известно, что при разложении органических перекисей в полиизобутилен последний разрушается. Применение же перекиси *трет*-бутила совместно с серой (по 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука и 50 вес. ч. сажи) дает возможность осуществить перекисную вулканизацию этого полимера^{286, 287}. Резины с хорошими свойствами дает также²⁸⁸ вулканизация (1 ч при 168 °C) смеси (в вес. ч.): полиизобутилена 100, зоолина 72, перекиси *трет*-бутила 5 и хинондиксома 2; модуль при растяжении на 500% равен 35 кгс/см^2 (без хинондиксома 3,5 кгс/см^2).

Хотя ЭПК вулканизуется перекисью и без серы, однако добавка 0,3% серы к смеси сополимера с 50% сажи и 3% перекиси кумила повышает предел прочности при разрыве вулканизата со 150 до 180—200 кгс/см^2 , давая относительное удлинение при разрыве^{289, 290} 500%. Аналогичные результаты получают при замене 3% перекиси кумила на 4% перекиси ди-*трет*-бутила²⁹¹. Для повышения прочности перекисно-серных вулканизатов при снижении количества перекиси кумила к смеси рекомендуют добавлять высшие алкилтиомочевины²⁹². Состав без наполнителя (в вес. ч.): ЭПК 100, ZnO 4, перекиси кумила 2, сера 0,5, после вулканизации (30 мин при 150 °C) дает резину с пределом прочности при растяжении 49 кгс/см^2 , а с добавлением 1 вес. ч. додецилтиомочевины — 64 кгс/см^2 . Однако дозировка перекиси (2%) весьма велика. Резко снизить дозировку перекиси кумила позволяет вулканизация (10 мин, 160 °C) следующей композиции²⁹³ (в вес. ч.): ЭПК 100, сажа 50, сера 1, перекись 0,9, Fe_2O_3 5, октагидрохлорперент 5 (сочетание окиси железа, октагидрохлорперента и перекиси дает синергический эффект). Очень хорошие показатели имеют резины, наполненные высокодисперсной двуокисью вольфрама (60 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука), обработанной триэтилхлорсиланом²⁹⁴. Так, вулканизация в присутствии 3 ч. перекиси кумила и 1 ч. серы даст резину с пределом прочности при разрыве 210 кгс/см^2 .

Добавление перекиси кумила в резиновую смесь значительно улучшает свойства серных вулканизатов, так называемых тройных ЭПК (сополимеры этилена, пропилена и несопряженного диена, придающего каучуку остаточные двойные связи). Сополимер этилена, пропилена и димера циклопентадиена (молярные соотношения 20 : 100 : 1) в смеси с 50 вес. ч. сажи, 2 вес. ч. серы, 1 вес. ч. тетраметилтиурамдисульфида, 0,5 вес. ч. диэтилдитиокарбимата теллура (ультраускоритель серной вулканизации) и 1 вес. ч. перекиси даст вулканизат^{297, 298} со следующими показателями (в скобках показатели резины без перекиси): предел прочности при растяжении

200 кг/см² (120), модуль при растяжении на 300% равен 85 кг/см² (35), относительное удлинение при разрыве 550% (750).

Активными вулканизующими агентами для ЭПК помимо перекиси кумила являются также перекись *трет*-бутила, 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан и -гексин-3²⁸², менее активен *трет*-бутилпербензоат²⁸³. Высокомодульную резину получают, используя в качестве промотора вулканизации (на 100 вес. ч. ЭПК) 1,8 вес. ч. дибензил-*n*-хинондиоксида, 50 вес. ч. серы и 1,8 вес. ч. 2,2,5,5-тетра-(*трет*-бутилперокси)-гексана (вулканизация 10 мин при 150 °C)²⁸⁴. Наполненные каолином смеси из ЭПК вулканизуют в присутствии 4 вес. ч. перекиси кумила, 1 вес. ч. *n*-хинондиоксида и 0,2 вес. ч. серы¹⁸⁷.

В последние годы широко исследуется возможность модифицирования свойств перекисных вулканизаторов ЭПК непредельными сшивающими агентами: этилендиметакрилатом^{310—312}, *N,N*-бензильденбис-акриламидом³⁰³, гексаметилен- и фенилендималеимидами³⁰⁴, триакрилилгексагидротриазином³⁰⁵, бутадиеновыми смолами типа батон^{302, 306}. В качестве сшивающего агента при перекисной вулканизации ЭПК используют также метилвинилполиэтилен в дозировке 5% на каучук³⁰⁷ и мономерные метакрилоксиланты³⁰⁸.

Для повышения прочности перекисных вулканизаторов ЭПК рекомендуются другие добавки: хивон³⁰⁹, 2,5-дихлорхивон³¹⁰, полимерный *m*-динитрозобензол³¹¹, фурфурол, фурфуроловый спирт, продукты конденсации фурфурола с аммиаком, гидразинном и непредельными соединениями³¹², фенолами, кетонами, мочевиной, менамином³¹³, фенол-формальдегидная полимерная смола³¹⁴. При добавлении к кумилперекисным вулканизаторам низкомолекулярной фурфурол-ацетоновой смолы (продукт VP-4) одновременно маскируется запах ацетофенона³¹⁵. Прочность и твердость резины, содержащих добавки фурфурола, возрастают с увеличением дозировки последнего от 0 до 1% и затем падают³¹⁶. Алкильные перекиси позволяют вулканизовать смеси из ЭПК, наполненные одновременно сажей и белыми наполнителями (каолин, тальк или мел); при этом получают печаткающие резины³¹⁶.

Вулканизация бромсодержащими перекисями, например 3,4-дибром-2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексепом-3, одновременно придает резинам пламягасящие свойства. Перекиси получают бромированием 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексина-3¹⁸⁷.

Органические перекисные соединения используют для вулканизации не только углеродородных полимеров, но и сополимеров этилена с непредельными сложными эфирами, например сополимера этилена с винилакрилатами³¹⁸. В последние годы признание резинщиков получает сополимер этилена с винилацетатом³¹⁹, резины из которого обладают хорошей эластичностью, стойкостью к тепловому старению, достаточной для многих областей применения морозостойкостью, отличной озоностойкостью, устойчивостью к окислению и химически агрессивным средам. Для вулканизации этого сополимера также в основном применяется перекись кумила³²⁰. Особенно

хорошие результаты получаются при использовании вместе с перекисью сшивающих агентов, из которых наиболее часто рекомендуются здесь триаллилцианурат и триаллилфосфат³²¹, применяемые в дозировке 3 вес. ч. на 100 вес. ч. сополимера и 1 вес. ч. перекиси. Из сополимера этилена с винилацетатом, в отличие от ЭПК, можно получить прозрачную пленку (для этого раствор 10 г сополимера, 0,5 г дициклогексилпероксидакарбоната, 0,2 г дивинилбензола в 100 мл толуола выливают на горизонтальную поверхность и после испарения растворителя вулканизуют 30 мин при 80 °C³²²). Органические перекисные соединения используют также для вулканизации акрилатных каучуков³²³; подробно изучены³²⁴ процессы сшивания и деструкции полиакрилатов под действием перекиси кумила.

Перекись кумила используется, кроме того, для вулканизации полимеров тетрагидрофурана^{325, 326} (хотя каучуки из окиси пропилена одной перекисью не вулканизуются и требуют добавок сшивающих агентов: серы, *m*-фенилендималеимида и др.)³²⁷, для вулканизации полиуретановых каучуков, полученных из насыщенных простых^{328, 329} и сложных олигоэфиров^{330, 331}. При этом, однако, требуются большие дозы перекиси (4—8%), а свойства вулканизатов оставляют желать лучшего. Для уменьшения необходимого количества перекиси добавляют триаллилцианурат в качестве сшивающего агента³²⁸, а также используют ненасыщенные полиуретановые каучуки³³². Для вулканизации полиуретановых эластомеров применяются, кроме того, перекись *трет*-бутила и 2,2-ди-(*трет*-бутилперокси)-бутан³³³, а также 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексин-3, проводя вулканизацию (для получения тонких листов) на сите в присутствии атмосферного кислорода при 190—271 °C.

Совулканизация смесей полимеров различной природы дает возможность получать резины, в которых свойства входящих в их состав каучуков сочетаются ценным для практики образом. Так, озоностойкость резины из натурального каучука может быть резко улучшена совулканизацией его с сополимером этилена и винилацетата с помощью перекиси кумила в сочетании с триаллилциануратом³⁴⁰. Добавки 10—30% ЭПК к смесям на основе бутадиен-нитрильного, хлоропренового, изопренового каучуков с перекисью кумила и серой дают совулканизаты с повышенной озоностойкостью и стойкостью к растворителям³⁴¹. Для совулканизации смесей 84 вес. ч. ЭПК, 20 вес. ч. натурального каучука, 10 вес. ч. окиси цинка, 82 вес. ч. мела, 10 вес. ч. масла и 0,5 вес. ч. серы с целью увеличения морозостойкости совулканизата в сравнении с резиной из ЭПК требуется, однако, 4 вес. ч. перекиси кумила, что довольно много³⁴². Затрудненность совулканизации ЭПК с натуральным каучуком и то же время сравнительная легкость совулканизации смеси ЭПК с бутадиен-стирольным каучуком³⁴³ говорят о том, что непредельный каучук, содержащий α -олефиновые группировки, в такой системе можно рассматривать как полимерный сшивающий агент. Легко совулканизируется с помощью перекиси кумила смесь полиэтилена и полибутадиена³⁴⁴ (при изменении содержания в полибутадиене 1,2-звеньев

со 100 до 30% предел прочности совулканизата падает с 240 до 130 кгс/см^2). Отмечается значительная жесткость таких вулканизатов. Для увеличения относительного удлинения резины перекиси кумила заменяют на перекись бензоила в количестве 3-7% на смесь полимеров³¹⁵. Общим явлением при совмещении ЭПК с ненасыщенными каучуками является улучшение стойкости вулканизатов к старению и ухудшение прочностных свойств с увеличением доли ЭПК в смеси³¹⁶. С помощью перекиси кумила может быть осуществлено весьма глубокое модифицирование свойств резин, что видно, в частности, из следующего примера³¹⁷. Смесь (в вес. ч.): бутадиев-нитрильного каучука паракрил-Д 165, тефлона 16,3, асбеста 165, сажи фиблек А 50, сажи термакс 82,5, полиакрилонитрила (орлон) 60, смолы агерит Д 6,3, полиэтиленгликольметакрилата (мономер МС-1) 50 до вулканизации дает материал с пределом прочности при разрыве 200 кгс/см^2 , относительным удлинением при разрыве 37% и твердостью по Шору 66 единиц. После же выдерживания в минеральном масле (70 ч при 100—170 °С) в присутствии перекиси кумила предел прочности увеличивается на 5—128%, удлинение уменьшается на 5—85%, твердость и объем изменяются незначительно. Таким образом, создание новых материалов с использованием перекисных соединений — в большой степени дело воображения и эксперимента.

Органические перекисные соединения используются для модифицирования бутилкаучука подолефинами. Вулканизация смеси этого каучука с полиэтиленом дает значительно более прочный вулканизат, чем вулканизация одного бутилкаучука³¹⁷. Применение сшивающих агентов позволяет синтезировать дозировки перекиси. Совулканизация 100 вес. ч. полиэтилена, 50-вес. ч. бутилкаучука, 0,5 вес. ч. эластомера (N-метил-N,4-дипитрозоапилина) и 0,5 вес. ч. перекиси кумила (5 мин при 150 °С и затем более продолжительное время при 170 °С) приводит³¹⁸ к получению материала с пределом прочности при разрыве 150 кгс/см^2 и относительным удлинением при разрыве 120%. Вместо эластомера применяют также хипондиоксим с серой³¹⁹; совместно с перекисью кумила можно использовать также ж-фенилендималесимид³²². Полученные материалы подостойки, обладают хорошими диэлектрическими свойствами и применяются как электроизоляционные³²⁰. Для совулканизации бутилкаучука с полиэтиленом используют, помимо перекиси кумила, и перекись трет-бутила, 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилпероксид)-гексан, трет-бутилпербензоат. Если в качестве наполнителя применяют электропроводящую сажу, то получают полупроводящие резины³²¹.

Трудно вулканизирующийся полиизобутилен — материал, обладающий наименьшей газопроницаемостью, дает возможность понизить проницаемость резины при его совулканизации с ЭПК (1 : 1) + 4 вес. ч. перекиси кумила и 1 вес. ч. серы; другие свойства резины в сравнении с вулканизатом без полиизобутилена меняются незначительно³²². Совулканизация ЭПК с полиэтиленом с помощью перекиси кумила приводит к получению резин с повышенными твердостью и прочностью^{323, 325}. Более эластичная резина получается³²⁶

при совулканизации полиэтилена с сополимером этилена с бутеном-1. Добавка 5% этилен-винилацетатного сополимера существенно повышает³²⁷ эластичность наполненных каолином резин из ЭПК при вулканизации с помощью 3,4 вес. ч. перекиси дихлор-трет-бутила и 0,3 вес. ч. серы. Резины с повышенными механическими свойствами получают при совулканизации смеси 10 вес. ч. сополимера этилена и 2-этилгексилтакрилата с 90 вес. ч. ЭПК, 1 вес. ч. перекиси кумила и 1 вес. ч. серы (15 мин 150 °С)³²⁸. Даже такие разнородные полимеры, как полиэтилен (20 вес. ч.) и полидиметилсилоксан (80 вес. ч.), при совулканизации с помощью 3 вес. ч. перекиси кумила (15 мин, 150 °С) дают резину с пределом прочности при растяжении 70 кгс/см^2 и относительным удлинением при разрыве 200%, тогда как ненаполненная силоксановая резина, завулканизованная обычным образом, имеет предел прочности³²⁹ не выше 5 кгс/см^2 .

С помощью перекисных соединений осуществляется совулканизация разнородных полимеров на поверхности — в частности, полиэтилена и бутадиев-стирольного каучука³³⁰ и полиэтилена и бутилкаучука³³¹.

Вулканизация силоксановых каучуков. Наиболее важны органические перекиси для вулканизации этого типа каучуков³³². Практически все рецептуры резин на основе силоксановых каучуков содержат в качестве вулканизирующего агента органические перекисные производные. Даже в случае так называемой холодной вулканизации (путем конденсации концевых силанольных групп полимерных молекул каучука с тетраэтоксисилоаном в присутствии оловоорганических катализаторов, протекющей без перекиси) для дополнительного структурирования резины при нагревании в процессе эксплуатации требуется введение в состав резин перекисных соединений³³³.

Как уже указывалось, первым вулканизирующим агентом для полидиметилсилоксановых каучуков была перекись бензоила³³⁴. Большим недостатком этой перекиси является образование в процессе вулканизации бензойной кислоты, которая катализирует деструкцию силоксанового полимера, особенно при нагревании без доступа воздуха. Кроме того, для смесей, вулканизуемых с помощью перекиси бензоила, нельзя применять в качестве наполнителей углеродные сажи, так как они ингибируют вулканизацию. Уменьшить деструкцию резин без доступа воздуха можно, используя в качестве вулканизирующих агентов алкильные или арилкислотные перекиси, не дающие кислотных продуктов разложения. Так, смесь 100 вес. ч. диметилсилоксанового каучука, 36 вес. ч. кремнеземного наполнителя марки хайсил Х-300, 20 вес. ч. окиси цинка и 3 вес. ч. перекиси бензоила, завулканизованная в прессе в течение 1 ч при 150 °С и затем прогретая там же в течение 4 ч при 180 °С имела твердость 45 единиц по Шору, а та же смесь, содержавшая вместо перекиси кумила перекись бензоила, имела твердость 19 единиц, т. е. претерпевала существенную деструкцию³³⁵.

При вулканизации силоксановых каучуков, содержащих винильные группы, необходимая для вулканизации дозировка перекисей

снижается до 0,3—0,5%, причем вулканизация алкильными перекисями дает резину со значительно медленным накоплением остаточной деформации при высоких температурах³⁶⁸ и с более высокой теплостойкостью³⁶⁷. В сравнении с диметилсилоксановыми каучуками несколько большую реактивность к действию перекиси кумила проявляют каучуки, не содержащие винильных, но содержащие этильные группы³⁶⁹.

Вулканизация как с помощью перекиси бензоила, так и перекиси кумила дает силоксановые резины с лучшими свойствами, если в качестве наполнителей используются высокодисперсные сорта двуокиси кремния, модифицированной хлорсиланами³⁶⁵, или не модифицированной, но с гидрофобизирующими (апиструктурирующими) добавками³⁷⁰. Резину с пределом прочности 115 кгс/см² получают, вулканизируя смесь диметилсилоксанового каучука, содержащего небольшое количество винильных групп, с аэросилом, перлитом, 0,6 вес. ч. винилтриэтоксисилана и 8 вес. ч. метоксиполисилоксана (гидрофобизирующие добавки) и в присутствии 0,4 вес. ч. перекиси кумила³⁷¹. Применение перекиси кумила дает возможность вулканизовать сополимер диметилгексафенил- и метилвинилгексафенилпиклотетрасилоксанов³⁷², диметилсилоксановый каучук, содержащий³⁷³ 0,5 вес. % зпелксы $-\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, а также совулканизовать силоксановые каучуки с ненасыщенными углеводородными каучуками^{372, 373}.

В отличие от перекиси бензоила перекись кумила позволяет вулканизовать смеси из силоксановых каучуков, наполненные углеродными сажами^{374, 377}, с получением в некоторых случаях электропроводящих резин. Перекись кумила используется, кроме того, как инициатор спободнорадикальной реакции вулканизации³⁷⁶ каучука, содержащего метилвинилсилоксановые группы и группы CH_2SiH . Каучуки, содержащие зпелксы RSiH , вулканизируются также под действием перекиси бензоила³⁷⁸.

Кроме этих двух перекисей для вулканизации силоксановых каучуков применялись перекиси 4-хлорбензоила, 2,4-дихлорбензоила, *трет*-бутила, а также *трет*-бутилпербензоат³⁸⁰, *трет*-бутилкумилперекись^{306, 307}, ди-(*трет*-бутилсер)-фталат, ди-(*трет*-бутилсер)-адипонат, ди-(*трет*-бутилсер)-сукцинат, динерптарная кислота совместно с перекисью бензоила³⁸¹, 1,1-ди-(*трет*-бутилпероксид)-3,3,5-триметилциклотексан — для получения резин без запаха³¹⁸, кремнийорганические перекиси^{317, 309}, *трет*-бутилпероксиалкилкарбонаты — для более быстрой вулканизации при меньших температурах (причем резины получают с высокой прочностью^{333, 314, 315}).

Из этих перекисей перекись *трет*-бутила менее активна, чем перекись кумила, и требует более высокой (оптимально 175 °C) температуры вулканизации^{371, 382}. При дозировке перекиси *трет*-бутила 0,8 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука получают резины, равные по свойствам вулканизатам с 0,4 вес. ч. перекиси кумила. Перекись *трет*-бутила можно использовать как в рецептурах, не содержащих особых добавок, так и для вулканизации смесей, содержащих тепло-

стабилизаторы, например фенил-β-нафтиламин³⁸², окись железа в смеси с аспотом меди³⁸³. Смеси с перекисью *трет*-бутила необходимо готовить на охлаждаемых вальцах и вулканизовать немедленно (из-за высокой летучести перекиси)³⁸⁷ или же использовать перекись на молекулярных ситах (в частности цеолит NaX ³⁸⁴). Оптимальные дозировки различных перекисей следующие (моля на 1 г-атом кремния)³⁸⁵: перекись бензоила 0,0023, перекись 2,4-дихлорбензоила 0,00196, *трет*-бутилпербензоат 0,00229, перекись *трет*-бутила 0,00507. Если первые три перекиси используются для вулканизации как насыщенных, так и ненасыщенных, то последние только для вулканизации ненасыщенных силоксановых каучуков.

трет-Бутилпербензоат сравнительно мало используется для вулканизации силоксановых каучуков^{309, 305}. В противозолотность этому перекись 2,4-дихлорбензоила используется широко³⁸⁷, причем как для насыщенных полимеров в дозировке 2—3 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука³⁶⁸, так и для полимеров с винилсилоксановыми звеньями³⁸⁸; в последнем случае дозировка уменьшается до 0,5—0,8. Перекись 2,4-дихлорбензоила применяется для вулканизации резины медицинского назначения, в том числе и для используемых в организме человека³⁸⁹. Эта перекись, в отличие от перекиси бензоила, значительно безопаснее в обращении, дает резины с лучшей теплостойкостью и меньшей склонностью к подвулканизации при смешении. Лучше перекиси бензоила, хотя и несколько уступает перекиси 2,4-дихлорбензоила, перекись 4-хлорбензоила³⁹¹; худшие результаты дает перекись 3,4-дихлорбензоила. Как и перекиси бензоила, перекиси 2,4-дихлорбензоила применяют в виде пасты, представляющей собой суспензию в силоксановом масле. При этом большое влияние на свойства вулканизатов оказывает состояние перекиси в такой пасте. Уменьшение частиц перекиси приводит к меньшему ее расходу и улучшению свойств резин³⁹². Так, пасту перекиси, в которой 95% частиц имеют размер менее 12 мкм, получают обезвоживанием водной суспензии перекиси до содержания влаги 2—5%, с последующим перетиранием ее с силоксановым маслом на трехвалковой краскотерке; избыток воды при этом отслаивается. Описано большое число рецептур резин с применением перекиси 2,4-дихлорбензоила, проявляющих улучшенные свойства^{388—393}.

Сравнительное изучение свойств вулканизатов метилвинилсилоксановых каучуков, полученных с помощью перекиси 2,4-дихлорбензоила, перекиси кумила и 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилсероксид)-гексана показало, что при температурах выше 250 °C наилучшими свойствами обладают резины, полученные с последней перекисью³¹³. При вулканизации этой перекисью некоторое увеличение теплостойкости достигается добавкой бората цинка³¹⁴, улучшение гидролитической стабильности — добавкой продукта реакции хлорного железа с трифениламинном или трифенилкарбазолом³¹⁵, улучшение светоотражения — добавкой трисульфида сурьмы³¹⁶. 2,5-Диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилсероксид)-гексан используют для вулканизации силоксикарборанильных каучуков³¹⁷. Считают, что в настоя-

щее время 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан и 1,1-ди-(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан наиболее перспективны для использования в качестве вулканизующих агентов не только для силоксановых, но и для насыщенных органических каучуков. С увеличением промышленного производства названных перекисей, а также новых полифункциональных перекисей, не дающих при разложении токсичных и плохо пахнущих продуктов, они будут, очевидно, вытеснять перекись кумила. С этих же позиций следует рассматривать и приведенный материал об использовании перекиси кумила для исследовательских работ и в промышленности.

Органические перекисные соединения широко применяются для отверждения клеевых составов и покрытий на основе силоксановых⁴¹⁷⁻⁴²³ и карбоцепных⁴²⁴⁻⁴²⁶ каучуков, для получения липких лент из силоксанового каучука с борной кислотой⁴²⁷, губчатых изделий из силоксановых каучуков^{428, 429}, для модифицирования различных каучуков (прививка, эпоксидирование и т. д.)⁴³⁰⁻⁴⁴¹.

Литература

1. Chem. Eng. News, 42, № 8, 25 (1964).
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», 1966.
3. К. Вэмфорд, У. Барб, А. Джекинс, Н. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных мономеров, Издательство, 1961.
4. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», 1966.
5. Цуруга Тайзюки, Реакция получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
6. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Издательство, 1960.
7. Н. И. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
8. A. Conix, G. Smets, J. Polymer Sci., 10, 525 (1953).
9. G. V. Schulz, G. Pagboth, Makromol. Chem., 1, 106 (1947).
10. D. Josephovitz, H. Mark, Polymer Bull., 1, 140 (1945).
11. J. Fialk, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., 30, 120 (1934).
12. M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 13, 584 (1945).
13. О. Симамура, Катаку (прилож.), 14, 209 (1964); РЖХим, 1965, реф. 15Ж81.
14. Ф. Тюдегг, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы «прерванных радикалов», Изд. «Мир», 1966.
15. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Nevillson, V. E. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 497 (1949); 73, 1700, 5395 (1951).
16. G. M. Bartlett, Trans. Faraday Soc., 46, 333 (1950).
17. В. Баладики, К. Березан, А. Добромислова, Б. Догалкин, М. Лявук, Изв. АН СССР, Сер. хим., 423 (1936); В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, Зав. лаб., 21, 205 (1955).
18. T. G. Majury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A205, 323, 496 (1951).
19. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A207, 285 (1951).
20. В. Д. Безуглый, Полиграфия в химии и технологии полимеров, изд. Харьковского гос. ун-та, 1964.
21. И. И. Лисев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959.
22. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.

23. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Нырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. И. Изюмников, Практические руководства по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, Изд. «Химия», 1964.
24. Методы исследования полимеров, под ред. Р. Аллена, Издательство, 1961.
25. R. D. Bartlett, R. Altschul, J. Am. Chem. Soc., 67, 812, 816 (1945).
26. C. Bamford, E. White, J. Chem. Soc., 1959, 1860.
27. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromol. Chem., 37, 71 (1960).
28. P. Allen, C. Patric, Makromol. Chem., 48, 89 (1961).
29. T. Matsuoka, T. Iizumi, S. Okamura, J. Polymer Sci., 58, 121 (1962).
30. Н. С. Цветков, Е. С. Беленская, Укр. хим. ж., 29, 1289 (1963); 31, 387 (1965).
31. В. И. Галибей, Е. Г. Еригова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Укр. хим. ж., 33, 191 (1967).
32. С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, ДАН УРСР, № 4, 243 (1967).
33. Я. С. Лебедев, ДАН СССР, 171, 378 (1966).
34. Я. С. Лебедев, Усп. хим., 37, 934 (1968).
35. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Т. П. Гладышев, ДАН СССР, 166, 158 (1966).
36. Т. П. Гладышев, П. Е. Мессерле, Т. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 168, 1073 (1966).
37. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Н. В. Золотова, Л. А. Зборник, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 1500.
38. П. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Т. Г. Подлипная, Высокомол. соед., 11б, 761 (1969).
39. С. С. Иванчев, А. Ф. Гук, В. И. Цуляничук, Ж. прикл. спектр., 4, 541 (1966).
40. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомол. соед., 7, 74 (1965).
41. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Усп. хим., 35, 918 (1966).
42. Г. П. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация на глубоких стадиях превращения и методы ее исследования, Адам-Ата, Изд. «Наука», 1968.
43. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, ДАН СССР, 152, 1150 (1963).
44. R. D. Burkhart, J. Faucher, J. Polymer Sci., A2, 3103 (1964).
45. W. Coorret, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
46. В. И. Галибей, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1965.
47. В. И. Галибей, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомол. соед., 7, 1746 (1965).
48. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, ДАН СССР, 140, 1348 (1961).
49. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. хим. ж., 29, 1282 (1963).
50. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, в сб. «Синтез и физико-химия полимеров», вып. 3, Изд. «Наукова Думка», 1966, стр. 29.
51. С. С. Иванчев, Н. И. Соломко, Высокомол. соед., 8, 322 (1966).
52. С. С. Иванчев, Ю. Н. Анисимов, А. И. Юрженко, ДАН СССР, 164, 1072 (1966).
53. Ю. А. Ольдекopf, Г. С. Былина, Высокомол. соед., 6, 1617 (1964); ДАН СССР, 8, 316 (1964).
54. Г. С. Былина, А. П. Ельничкин, Ю. А. Ольдекopf, Высокомол. соед., 8, 1386 (1966).
55. K. F. O'Driscoll, P. J. White, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 92 (1964).
56. В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Г. А. Разунаев, А. В. Горский, Высокомол. соед., 4, 357 (1962).

57. L. J. Durham, L. Glover, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 82, 1508 (1960).
58. Пат. США 2559630 (1951).
59. С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, ДАН СССР, 183, 602 (1968).
60. З. А. Сидякина, X. С. Багдасарян, ЖФХ, 32, 2663 (1958).
61. Ф. Тюдеш, Н. Кенде, М. Азори, Высокомолекул. соед., 4, 1262 (1962).
62. И. П. Лосва, Е. В. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Изд. «Химия», 1964.
63. E. Ritz, Beitrag zur Kenntnis der Peripolymerisation, Zürich, 1957.
64. E. Tromsdorff, H. Schludknecht, Polym. Proc. Internat. Publ., N.Y.-L., 1956, p. 74.
65. В. Каталек, Chem. Listy, 53, 673 (1961).
66. И. М. Хомяковский, Усп. хим., 27, 1025 (1958); 28, 517 (1959).
67. F. Bovey, J. M. Kolthoff, A. J. Medalia, E. J. Meehan, Emulsion Polymerization, Intersci. Publ., N. Y., 1955.
68. Т. И. Юрженко, Докт. дисс., Калининск. гос. ун-т, 1951.
69. С. С. Иванчев, В. И. Галковский, А. И. Юрженко, сб. «Синтез и физико-химия полимеров», вып. 3 Изд. «Наукова Думка», 1966, стр. 20.
70. Е. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолекул. соед., 11А, 2082 (1969).
71. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, И. И. Солухин, ДАН СССР, 140, 1079 (1961).
72. С. С. Иванчев, Докт. дисс., Одесский гос. ун-т, 1968.
73. В. Д. Екельзон, В. В. Зийцева, И. С. Садовский, Т. Н. Садовская, Высокомолекул. соед., 7, 275 (1965).
74. В. Н. Зайцев, Канд. дисс., Одесский гос. ун-т, 1967.
75. Б. А. Долгополов, Е. И. Тиякова, Хим. науки и пром., 2, 280 (1957).
76. A. V. Tobolsky, R. N. Mestorice, in «Organic Peroxides», Intersci. Publ., N.Y.-L., 1954, p. 95.
77. Polymerization Catalysts for the High Polymer Industry, Noury and Vander Lande, NV, Dordrecht, Holland.
78. O. L. Mageli, C. S. Sheppard, in «Cirkuthmen Encyclopedia of Chemical Technology», v. 14, A. Standen (ed.), Interscience, N.Y., 1967, p. 766.
79. O. L. Mageli, J. R. Kolczyński, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 9, 1968, p. 814.
80. Organic Peroxy Compounds, Laporte Industries Ltd.
81. Organic Peroxides, Lupercio, Wallace and Tiernan Chemie GmbH.
82. Polymerization Initiators, Electrochemische Werke München.
83. Organic Peroxides, Nippon Oils and Fats Co., Ltd., Tokyo, Japan.
84. Б. А. Долгополов, Б. И. Ерусалимский, Е. И. Тиякова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1957, 702.
85. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, Пласт. массы, № 8, 10 (1960).
86. Р. К. Габурина, Н. А. Медведева, М. Г. Янновская, ЖПХ, 31, 116 (1958).
87. Б. А. Долгополов, Е. И. Тиякова, Хим. науки и пром., 2, 280 (1957).
88. K. Weigel, Deutsche Farben Z., 14, 110 (1960).
89. H. Meyer, Kunststoffe, 51, 750 (1961).
90. W. H. Brinkman, L. W. J. Damen, S. Muijs, Modern Plastics, 45, № 14, 167 (1968).
91. J. W. Cywinski, Applied Plastics, 3, № 2, 56 (1960); 7, № 10, 62 (1964).
92. J. W. Cywinski, The role of organic peroxides in curing polyesters resins and their influence on the physical properties of reinforced plastics, Novadel Ltd., London, 1960.
93. H. Schwarzer, H. Tuffenlof, Kunststoffe, 59, № 12, 981 (1969).
94. Kunststoffe, 60, № 9, 107 (1970).
95. J. W. Cywinski, Reinforced Plastics, 4, № 5, 7, 8, 12, 15 (1960).
96. J. W. Cywinski, Kunststoffe Rundschau, 8, 325 (1961).
97. B. James, G. Harrison, L. Orville, O. Mageli, Modern Plastics, 26, № 5, 155 (1962).
98. K. Weigel, Deutsche Farben Z., 14, 476 (1960).
99. D. F. Doehner, O. L. Mageli, Modern Plastics, 36, № 6, 142 (1959).
100. H. Haug, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Bull., 1961.
101. R. Malcha, L. W. Damen, Kunststoffe, 46, 324 (1956).
102. Л. Н. Седов, П. З. Ли, Пласт. массы, № 10, 13 (1963).
103. M. Smith, B. Hoppel, SPE JOURNAL, 55, № 10, 867 (1959).
104. Л. Н. Седов, Пласт. массы, № 12, 26 (1960).
105. E. Hauthornthwaite, M. Bon, Kunststoffe-Rundschau, 12, 679 (1965).
106. И. И. Заславский, З. П. Язов, В. З. Волков, Пласт. массы, № 5, 15 (1966).
107. Г. В. Королев, В. В. Павлов, А. А. Бераин, Высокомолекул. соед., 4, 1356 (1959).
108. Г. В. Королев, автор. свид. СССР 137804 (1961); Бюлл. изобр., № 7 (1961).
109. Г. В. Королев, Пласт. массы, № 3, 51 (1963).
110. X. В. Цубина, А. Ф. Нестеров, И. М. Альшиц, В. Л. Антоновский, Н. М. Град, Пласт. массы, № 3, 21 (1966).
111. X. В. Цубина, А. Ф. Нестеров, И. М. Альшиц, В. Л. Антоновский, Н. М. Град, Пласт. массы, № 2, 27 (1966).
112. X. В. Цубина, А. Ф. Нестеров, X. В. Цубина, И. М. Альшиц, в сб. «Успехи химии органических пероксидов соединений и катализаторов», под ред. Г. М. Смагулова и др., Изд. «Химия», 1966, стр. 100.
113. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, О. М. Левицкая, Пласт. массы, № 2, 19 (1959).
114. X. В. Цубина, Канд. дисс., Ленинградский техн. ин-т, 1967.
115. W. H. Brinkman, Problems in Plastics, Amsterdam, 1962, p. 167.
116. W. Finkbe, K. Hamann, Modern Plastics, 39, № 9, 147 (1962).
117. L. H. Allan, Plastics, 25, № 272, 256 (1956).
118. J. Litwin, H. H. Beaumont, Modern Plastics, 42, № 11, 133 (1965).
119. А. И. Тарасов, Н. А. Оболенский и др., Пласт. массы, № 5, 23 (1967).
120. И. М. Альшиц, Т. А. Альшица, А. А. Бераин и др., ЖПХ, 39, 235 (1966).
121. Л. М. Позин, И. М. Альшиц, X. В. Цубина, ЖПХ, 39, 2377 (1966).
122. З. В. Михайлова, П. З. Ли, Т. Н. Малийовская, Е. А. Каганова, Пласт. массы, № 7, 12 (1966).
123. И. М. Альшиц, Б. И. Заславский, Н. М. Град, М. А. Коршунов, Пласт. массы, № 4, 17 (1968).
124. И. И. Штаккер, Лаксрасящие материалы, № 3, 14 (1961).
125. E. W. Trevill, Paint Manufact., 34, № 10, 51 (1964).
126. N. A. Ghahem, B. M. Badran, Farbe u. Lack, 73, 403 (1967).
127. N. A. Ghahem, Farbe u. Lack, 73, 517 (1967).
128. И. И. Остроумовский, ЖРФХО, 47, 1885, (1915).
129. Г. П. Белов, Каучук и резина, № 2, 38 (1961).
130. M. Imoto, J. Soc. Rubb. Ind., Japan, 40, 1038 (1967).
131. K. Hummel, G. Kaiser, Kell. Z., 107, 96 (1964).
132. L. D. Luan, J. Scaplan, Rubber and Plastics age, 44, 1315 (1963).
133. L. D. Luan, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2259 (1963).
134. S. K. Bhattacharya, S. Baccar, Makromol. Chem., 109, 217 (1967).
135. K. Hummel, Kell. Z., 182, 104 (1962).

137. N. Calderon, K. W. Scott, J. Polymer Sci., A3, 551 (1965).
138. L. D. Loan, J. Polymer Sci., A2, 3053 (1964).
139. J. Lal, J. E. McGrath, Rubb. Chem. Technol., 36, 1169 (1963).
140. В. А. Догадкин, Э. И. Беляева, Высокомолекуляр. соед., 1, 315 (1959).
141. G. Ballini, A. Portolani, Materie Plastiche, Elastomeri, 20, 1450 (1963).
142. Р. Радю, Высокомолекуляр. соед., 4, 1746 (1962).
143. J. Barton, Chem. Zvesti, 20, 169 (1966).
144. P. Maggesi, Chim. ind. (Milan), 45, 1488 (1963); C.A., 62, 12205 (1965).
145. G. Ballini, L. Baldi, E. Di Giulio, Chem. ind. (Milan), 46, 1338 (1964); C.A., 62, 5418 (1965).
146. K. Hummel, D. Reichenbach, Kautschuk u. Gummi, 17, 249 (1964).
147. R. Kado, D. Simunkova, J. Polymer Sci., C, 513 (1968).
148. L. D. Loan, J. Polymer Sci., B2, 2127 (1964).
149. C. R. Parks, O. Lorenz, J. Polymer Sci., 50, 287 (1961).
150. K. Hummel, Makromol. Chem., 101, 188 (1967).
151. B. M. E. Van der Hoff, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 1461 (1967); РЖХим, 1968, реф. 7С167.
152. C. G. Moore, J. Seaulian, J. Polymer Sci., 43, 23 (1960).
153. K. Hummel, W. Scheele, J. Deslilles, Kautschuk u. Gummi, 16, 191 (1963).
154. G. M. Bristow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3255 (1965).
155. K. Hummel, G. Kaiser, Kautschuk u. Gummi, 16, 426 (1963).
156. L. Mullins, J. Appl. Polymer Sci., 2, 1 (1959).
157. K. Hummel et al., Kautschuk u. Gummi, 14, WT269 (1961); 16, 553 (1963).
158. O. Lorenz, C. R. Parks, J. Polymer Sci., 50, 299 (1961).
159. G. M. Bristow, C. G. Moore, R. M. Russel, J. Polymer Sci., A3, 3893 (1965).
160. J. Lal, J. E. McGrath, R. D. Board, J. Polymer Sci., A1, 6, 821 (1968).
161. K. W. Scott, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem. Pt., 5, № 2, 756 (1964); C.A., 64, 12926 (1965).
162. N. Ashikari, J. Kawashima, T. Kawashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2597 (1967).
163. D. K. Thomas, J. Appl. Polymer Sci., 6, 613 (1962).
164. В. Н. Горбунов, А. Г. Нагибина, Г. И. Зякинд, Пласт. массы, № 9, 8 (1966).
165. B. M. E. Van der Hoff, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 2, № 4, 273 (1963).
166. Д. Хаяси, Д. Фурукава, С. Ямасита, Chem. High Polymers, 23, 531 (1966); РЖХим, 1967, реф. 12С616-17.
167. D. Reichenbach, Kautschuk u. Gummi, 16, 9 (1965).
168. H. C. Nass, J. Polymer Sci., 54, 287 (1961).
169. J. W. Breitenbach, H. Grittum, J. Polymer Sci., 29, 565 (1959).
170. W. Scheele, E. Rohde, Kautschuk u. Gummi, 17, 53 (1964).
171. Н. Д. Захаров, Г. И. Кустрыкина, Высокомолекуляр. соед., A10, 107 (1968).
172. K. H. Hillmer, Kautschuk u. Gummi, 20, № 3, 141 (1967).
173. Пат. США № 2785147 (1957); C.A., 51, 7756 (1957).
174. W. J. Bolcas, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 3, № 4, 277 (1964).
175. R. D. Seeley, G. W. Dukes, J. Appl. Polymer Sci., 9, 151 (1965).
176. L. D. Loan, Rubb. Chem. a. Technol., 40, 149 (1967).
177. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Э. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, Изд. «Химизд», 1966.
178. K. Hummel, Kautschuk u. Gummi, 17, 503 (1964); 18, 379 (1965).
179. W. Scheele, E. Ser, Kautschuk u. Gummi, 18, № 6, 384 (1965); 20, 401 (1967).
180. K. Hummel et al., Kautschuk u. Gummi, 17, 376 (1964); 15, WT-1, WT-482 (1962).
181. М. Огава, Kobunshi Kagaku, 19, 261 (1962); C.A., 58, 4687 (1963).
182. S. P. Manik, S. Banerjee, Rubb. Chem. Technol., 42, 745 (1969).
183. G. Kaiser, K. Hummel, W. Scheele, Kautschuk u. Gummi, 19, № 6, 347, 356 (1966).
184. Англ. пат. 801105 (1958); C.A., 53, 8686 (1959).
185. P. E. Wei, J. Rohm, Rubb. Chem. a. Technol., 35, № 1, 133 (1962).
186. L. D. Loan, J. Polymer Sci., 132, 30 (1964).
187. Пат. США 3223674 (1965); C.A., 64, 8462 (1966).
188. J. Cornell, J. T. Howard, L. R. Olson, A. J. Winters, S. J. Ellis, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1579 (1965).
189. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, Э. Н. Тарасова, А. С. Шашков, Высокомолекуляр. соед., A10, 211 (1968).
190. А. С. Новиков, Т. В. Дорожника, Р. П. Корнилова, Л. С. Гейдыш, авт. свид. СССР 168415 (1965); Бюлл. изобр., № 4, 57 (1965).
191. А. А. Донков, Н. Э. Михлин, Б. А. Догадкин и др., Высокомолекуляр. соед., A9, 2543 (1967); Коллоид. ж., 31, 518 (1969).
192. А. А. Донков, Б. А. Догадкин и др., авт. свид. СССР 190566 (1967); РЖХим, 1968, реф. 1С562; Каучук и резина, № 2, 19—22 (1968); Изв. вузов, Хим. и хим. технол., 12, 655 (1969).
193. Э. Н. Нудельман, Н. Д. Кустрыкина, Каучук и резина, № 6, 7 (1970).
194. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, ДАН СССР, 187, 1339 (1966), Каучук и резина, № 6, 9 (1969).
195. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, М. Г. Каплин, Э. Н. Нудельман, Т. М. Сухоткина, авт. свид. СССР 162960 (1964); Бюлл. изобр., № 11 (1964).
196. Y. Nakamura, Y. Saito, T. Shoda, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, № 4, 648 (1964); C.A., 61, 7182 (1964).
197. M. Broden, W. P. Fletcher, G. P. McSweney, Trans. Inst. Rubb. Ind., 31, 155 (1955).
198. Л. О. Ашберг, Труды 4-й конференции по технологии резины, Лондон, 1962 № 44, стр. 14; C.A., 60, 16893 (1964).
199. С. Е. Раппахская, Г. А. Блох, Изв. вузов, Технол. легк. пром-сти, № 4, 57 (1965).
200. Пат. США 3038980 (1962); C.A., 57, 7442 (1962).
201. Пат. СССР 216562 (1968); РЖХим, 1969, реф. 15С806.
202. Итал. пат. 615368 (1961); C.A., 56, 14448 (1962); итал. пат. 612464 (1960); C.A., 56, 14447 (1962); пат. ФРГ 1178849 (1964); РЖХим, 1960, реф. 16С671.
203. Пат. США 3086966 (1963); C.A., 59, 11257 (1964).
204. Пат. США 3171866 (1965); C.A., 62, 12023 (1965).
205. Пат. ФРГ 1181408 (1961); C.A., 62, 6632 (1965).
206. Бельг. пат. 611834 (1962); C.A., 57, 15314 (1962).
207. G. Ballini, A. Portolani, Atti Congr. Intern. Materie Plastiche, 15, 247 (1963); C.A., 64, 6867 (1965).
208. Англ. пат. 897605 (1962); C.A., 57, 8744 (1962).
209. Англ. пат. 889736 (1962); C.A., 58, 15680 (1962).
210. Франц. пат. 1286673 (1964); РЖХим, 1964, реф. 17С704.
211. Франц. пат. 1455684 (1960); РЖХим, 1968, реф. 1С253.
212. Бельг. пат. 648612 (1961); C.A., 63, 18430 (1963).
213. L. P. Lenas, Ind. a. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 3, № 4, 269 (1964).
214. Бельг. пат. 638353 (1964); C.A., 62, 7904 (1965).
215. Пат. ФРГ 945187 (1956); C.A., 53, 7618 (1959).
216. Голл. пат. 6404319 (1965); C.A., 64, 11426 (1966).
217. Г. И. Юрженко, А. С. Новиков, А. К. Литковец, Л. М. Чесышева, авт. свид. СССР 156673; Бюлл. изобр., № 16, 51 (1963).

218. Пат. ФЛГ 1223384 (1967); РЖХим, 1968, реф. 5Н126.
219. Франц. пат. 1458153 (1966); РЖХим, 1968, реф. 6Н145.
220. Бельг. пат. 635236 (1963); С.А., 61, 12179 (1964).
221. Бельг. пат. 637174 (1963); С.А., 62, 7942 (1965).
222. Голланд. пат. 146588 (1964); С.А., 62, 10490 (1965).
223. Бельг. пат. 643747 (1964); С.А., 63, 3140 (1965).
224. Англ. пат. 918319 (1964); С.А., 61, 13184 (1964).
225. Голл. пат. 6101321 (1964); С.А., 62, 6635 (1965).
226. Пат. ФЛГ 1203278 (1966).
227. Т. Ю. Юрженко и др., Каучук и резина, № 12, 6 (1966).
228. L. M. Harris, R. G. Craig, C. W. Buchhart, Rubber World, 106, 675 (1957).
229. E. T. McDaniel, J. R. Shetton, J. Chem. Eng. Data, 4, 360 (1959).
230. I. Takahashi, J. Soc. Rubb. Ind. Japan, 40, № 3, 161 (1967); РЖХим, 1968, 2С83.
231. Пат. США 2868559 (1959); С.А., 53, 11874 (1959).
232. Пат. США 2819255 (1958); С.А., 52, 5870 (1958).
233. E. M. Bevilacqua, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1295 (1960).
234. O. Lotenz, C. R. Parks, J. G. Zichy, Труды 4-й международной конференции по технологии резин, Лондон, 1962, № 53, стр. 14.
235. Т. Л. Смирнов, С. А. Павлов, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института искусственной кожи, сборник 18, 1967, стр. 168.
236. D. J. Elliott, C. G. Moore, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2265 (1967).
237. K. A. Stralton, J. D. Ferry, Rev. Ger. Chem. Plast., 41, 635 (1964).
238. K. Mochizuki, R. S. Marck, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 69, 2811 (1965).
239. Пат. США 3125204 (1964); С.А., 60, 16089 (1964).
240. T. W. Bailey, C. P. Leslie, D. R. Witt, J. E. Pritchard, SPE Journal, 22, № 8, 93 (1966); Экспериментальная СВМ, № 14, 545 (1966).
241. F. H. Hertl, Kautschuk u. Gummi, 17, 14 (1964).
242. P. Thirion, R. Chassat, Труды 4-й международной конференции по технологии резин, Лондон, 1962, № 21, стр. 10.
243. W. L. Cox, C. R. Parks, Rubb. Chem. & Technol., 99, № 3, 785 (1966).
244. М. М. Фомичева, Г. П. Орленко, Ф. С. Субасев, автор. свид. СССР 172581 (1965); РЖХим, 1966, реф. 16С659.
245. Пат. США 3153639 (1964); С.А., 62, 720 (1965).
246. Англ. пат. 944267 (1963); С.А., 60, 12215 (1964).
247. Пат. США 3219091 (1966); С.А., 64, 8164 (1966).
248. P. Kovacic, R. W. Hein, J. Am. Chem. Soc., 81, 1190 (1959).
249. Пат. США 2925407 (1960); С.А., 1960, 11535 (1961).
250. Пат. США 3257346 (1966); РЖХим, 1967, реф. 18С568.
251. А. Ф. Носиков, Г. А. Блох, Г. И. Рындия, Химия и технология. Республик. межведомств. научно-техн. сб., вып. 12, 1969, стр. 116, РЖХим, 1969, реф. 21С716.
252. Вукаванович эластомеров. Изд. «Химия», 1967, стр. 325.
253. E. D. Giulio, G. Ballini, Kautschuk u. Gummi, 15, WT-6 (1962).
254. G. Ballini, G. V. Giandinoto, G. Pautani, A. Pottolani, Materie, Plastiche, Elastomeri, 23, 1201 (1963); С.А., 61, 7207 (1964).
255. G. Pedretti, Ind. Gomme (итал.), 9, № 1, 31 (1965); С.А., 63, 5871 (1965).
256. A. Pottolani, G. V. Giandinoto, Chim. e ind. (Milan), 45, № 8, 927 (1963); С.А., 59, 11742 (1963).
257. Chem. Eng. Progr., 55, № 6, 16 (1959); С.А., 53, 23036 (1959).
258. G. Natta, G. Crespi, M. Bizzozzi, Kautschuk u. Gummi, 14, WT-54 (1961).
259. В. П. Рейх, К. Ю. Салник, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, С. А. Михайлова, Каучук и резина, № 6, 1 (1961).
260. Англ. пат. 852035 (1960); С.А., 53, 11335 (1961).
261. Франц. пат. 83939 к франц. пат. 1274010 (1961); С.А., № 2, 12303 (1965).
262. Пат. США 3171821 (1965); РЖХим, 1966, реф. 17С703.
263. Пат. США 3105037 (1964); С.А., 59, 14168 (1964).
264. R. Rado, J. Langfelder, Plasticke Hmoty Kaucuk (ЧССР), № 3, 67 (1965); С.А., 62, 13350 (1965).
265. R. A. Noedel, J. S. Publ., № 25, 1 (1965); РЖХим, 1966, реф. 17С883.
266. H. Kuster, Kunststoffe, 52, 326 (1962).
267. Я. Цунодэ, Т. Като, Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 556 (1960); С.А., 56, 3633 (1962).
268. Пат. США 2888424 (1959); С.А., 53, 16534 (1959).
269. Пат. США 3148169 (1964); С.А., 61, 14861 (1964).
270. P. Novak, M. Sauer, Kunststoffe, 56, 390 (1966).
271. E. Becht, Kunststoffe, 53, 502 (1963).
272. R. Rydén, D. Simunkov, Chem. Prům., 11, 657 (1961); С.А., 57, 1046 (1962).
273. Пат. США 3028154 (1962); С.А., 56, 15660 (1962).
274. Пат. США 2833819 (1958); С.А., 52, 13317 (1958).
275. B. C. Carlson, Rubber World, 142, № 3, 91 (1960).
276. Бельг. пат. 621590 (1963); С.А., 59, 5582 (1963).
277. Чехосл. пат. 102313 (1963); С.А., 58, 142 (1963).
278. Пат. США 3247259 (1966).
279. Чехосл. пат. 105762 (1963); С.А., 60, 10907 (1964); Прогр. Хим., 4, № 11, 617 (1964); С.А., 62, 186 (1965).
280. Итал. пат. 586444 (1957); С.А., 56, 2581 (1962).
281. E. M. Hopfenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole, J. Polymer Sci., 31, 127 (1958).
282. Англ. пат. 955200 (1961); С.А., 61, 3284 (1964).
283. Пат. США 2845511 (1958); С.А., 52, 21212 (1958).
284. Пат. США 3367903 (1968); РЖХим, 1969, реф. 10С794.
285. Япон. пат. 936 (1965); С.А., 63, 8523 (1965).
286. Пат. США 2710291 (1955); С.А., 49, 15278 (1955).
287. Англ. пат. 725905 (1955); РЖХим, 1956, реф. 37550.
288. Пат. США 2748104 (1956); С.А., 50, 13496 (1956).
289. Франц. пат. 1870458 (1961); С.А., 62, 7975 (1965).
290. Англ. пат. 923411, 923412 (1963); С.А., 59, 4153 (1963).
291. Итал. пат. 606492 (1960); С.А., 56, 11776 (1962).
292. S. B. Robinson, H. F. Strohmayr, G. J. Ziarnik, Sveriges Gummitekn. Forb., 19, 17 (1962); С.А., 60, 714 (1964).
293. Итал. пат. 587681 (1960); С.А., 55, 10945 (1961).
294. Англ. пат. 981866 (1963); С.А., 62, 13361 (1965).
295. Пат. США 3329647 (1967); РЖХим, 1968, реф. 20С806.
296. Бельг. пат. 618626 (1962); С.А., 57, 15314 (1962).
297. Бельг. пат. 629656 (1963); С.А., 60, 14715 (1964).
298. Пат. США 3031835 (1962); С.А., 57, 7145 (1962).
299. Ирланд. пат. 27460 (1966); РЖХим, 1969, реф. 21С713.
300. S. B. Robinson, G. J. Ziarnik, Rubber & Plastics Age, 43, 117 (1962).
301. A. E. Robinson, J. V. Mager, I. O. Amberg, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 1, 78 (1962).
302. Бельг. пат. 659562 (1965); С.А., 64, 3814 (1966); Rubber World, 148, № 5, 69 (1963).
303. Пат. ФРГ 1156976 (1963); С.А., 60, 1912 (1964).
304. Итал. пат. 639683 (1962); С.А., 59, 6600 (1963); франц. пат. 87183 (1966); РЖХим, 1968, реф. 18С780.
305. Пат. США 2958672 (1960); С.А., 55, 6031 (1961).
306. L. P. Lenas, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 3, 289 (1963).

307. Франц. пат. 1380183 (1964); С.А., 62, 16491 (1965); Бельг. пат. 642955 (1964); С.А., 63, 1977 (1965).
308. З. Н. Тарасова и др., изв. свид. СССР 231789 (1969); РЖХим, 1970, реф. 1С879.
309. Пат. США 3047552 (1962); С.А., 57, 13949 (1962).
310. Англ. пат. 876084 (1963); С.А., 58, 6143 (1962).
311. Англ. пат. 873598 (1961); С.А., 58, 648 (1963).
312. Бельг. пат. 534479 (1963); С.А., 61, 4550 (1964).
313. Голланд. пат. 103751 (1964); С.А., 62, 7982 (1965).
314. Голл. пат. 640040 (1964); С.А., 62, 1829 (1965).
315. Бельг. пат. 617131 (1962); С.А., 58, 10383 (1963).
316. Японск. пат. 8175 (1963); РЖХим, 1968, реф. 11С598.
317. Пат. США 3301332 (1967); РЖХим, 1968, реф. 17С444.
318. Бельг. пат. 333956 (1961); С.А., 60, 14720 (1964).
319. Англ. пат. 853310 (1960); С.А., 50, 9030 (1956).
320. Голл. пат. 6111295 (1965); С.А., 62, 11841 (1965).
321. H. Barill, J. Peter, Kautschuk u. Gummi, 14, WT 23 (1961).
322. Пат. ФРГ 1181404 (1964); С.А., 62, 5402 (1965).
323. M. A. Mendelsohn, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 3, № 1, 67 (1961); Kautschuk u. Gummi, 18, № 12, 788 (1965).
324. J. Barton, J. Polymer Sci., A1, 6, № 5, 1315 (1968).
325. Англ. пат. 1006596 (1965); С.А., 62, 18429 (1965).
326. Англ. пат. 1009316 (1965); С.А., 63, 18429 (1965).
327. К. Адзуми, К. Сиката, Т. Огура, Т. Огава, Ю. Мияо-бура, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 41, № 3, 181 (1968).
328. Пат. США 3235738 (1965); С.А., 61, 2810 (1966).
329. Пат. США 3235037 (1965); С.А., 61, 8165 (1964).
330. Франц. пат. 1357339 (1961); С.А., 62, 16186 (1965).
331. Голл. пат. 651210 (1965); С.А., 64, 2282 (1966).
332. Пат. ФРГ 1051231 (1959); С.А., 55, 9932 (1961).
333. Пат. ФРГ 1053371 (1959); С.А., 55, 6935 (1961).
334. E. F. Gruber, O. C. Karlinger, Ind. Eng. Chem., 51, 151 (1959).
335. A. Polacki, A. Bialas, M. Pilarszyk, Polimery, tworzywa sztuczne, 11, 911 (1956).
336. Пат. ФРГ 1111379 (1959); С.А., 53, 3514 (1962).
337. Англ. пат. 987153 (1965); С.А., 63, 4498 (1965).
338. Англ. пат. 827105 (1959); С.А., 51, 4025 (1957).
339. Пат. США 3257810 (1966); РЖХим, 1967, реф. 15С645.
340. Англ. пат. 952335 (1964); С.А., 61, 13578 (1964).
341. Англ. пат. 910126 (1963); С.А., 60, 750 (1964).
342. Англ. пат. 979391 (1965); С.А., 62, 6662 (1965).
343. M. Imoto, Nippongomu Kyokai, 39, № 1, 12 (1966); С.А., 64, 12921 (1966).
344. Пат. США 2432748 (1959); С.А., 57, 13303 (1958).
345. Пат. США 2477236 (1959); С.А., 53, 11873 (1959).
346. Пат. США 3223576 (1965); С.А., 64, 8453 (1966).
347. R. W. Cook, D. C. Edwards, J. Walker, Rev. Gen. Caoutch., Plast., 41, 1147 (1964).
348. Пат. США 3273797 (1963); С.А., 58, 8120 (1963).
349. Япон. пат. 13257 (1967); РЖХим, 1968, реф. 16С689.
350. Франц. пат. 1331477 (1963); С.А., 59, 12585 (1963).
351. Англ. пат. 951021 (1961); С.А., 60, 15071 (1964).
352. Пат. США 3113931 (1963); РЖХим, 1965, реф. 24С581.
353. Англ. пат. 930430 (1963); С.А., 60, 750 (1964).
354. Англ. пат. 886791 (1962); С.А., 57, 1020 (1962).
355. Англ. пат. 1010519 (1963); С.А., 64, 6874 (1966).
356. Итал. пат. 617578 (1961); С.А., 56, 11775 (1962).
357. Голл. пат. 513079 (1965); С.А., 63, 16588 (1965).
358. Пат. ФРГ 1206552 (1965); С.А., 64, 8161 (1966).
359. Fr. S. Ishini, H. Nemoto, J. Sekiguchi, япон. пат. 7884 (1932); С.А., 57, 11743 (1963).
360. Бельг. пат. 532125 (1963); С.А., 61, 3315 (1964).
361. Япон. пат. 7037 (1937); РЖХим, 1959, реф. 15С617.
362. Ф. А. Галля-Оглы, Л. М. Чебышева, Каучук и резина, № 10, 3 (1964).
363. А. С. Новиков, К. Ф. Калуженна, Э. Н. Нудельман, Каучук и резина, № 5, 17, (1959).
364. А. М. Власов, Rubb. Chem. u. Technol., 28, 895 (1955).
365. Пат. США 2816089 (1957); С.А., 52, 5318 (1958).
366. M. L. Dunlop, D. L. Bailey, R. J. Mier, Ind. Eng. Chem., 49, 1373 (1957).
367. В. Н. Картецкий, Каучук и резина, № 4, 3 (1959); № 12, 7 (1961).
368. С. Н. Борисов, А. В. Карлин, Л. М. Нудельман, Ф. А. Галля-Оглы, Л. М. Чебышева, Каучук и резина, № 6, 3 (1952).
369. Голл. пат. 6501075 (1965); С.А., 64, 8161 (1966).
370. Э. Н. Нудельман и др., Каучук и резина, № 12, 4 (1968); № 7, 4 (1970).
371. Франц. пат. 1359727 (1964); С.А., 62, 7978 (1965).
372. С. Н. Борисов, И. Н. Стяжик, Каучук и резина, № 2, 1 (1958).
373. Пат. США 2857603 (1959); С.А., 53, 5723 (1959).
374. Франц. пат. 81113 к франц. пат. 1359135 (1962); С.А., 62, 16491 (1965).
375. Пат. США 3226282 (1962); С.А., 53, 15350 (1962).
376. G. M. Kunkle, R. M. Savage, Rubber Age, 76, 975 (1955).
377. Chem. u. Eng. News, 35, № 4, 16 (1957).
378. Ф. А. Галля-Оглы, Л. А. Климов, А. С. Новиков, Э. Н. Нудельман, В. А. Прохорова, В. О. Ренфельд, В. Ф. Черткова, Каучук и резина, № 5, 4 (1967).
379. С. Н. Борисов, Каучук и резина, № 10, 5 (1963).
380. J. B. Paret, A. D. Chirshan, G. M. Kunkle, Rubber World, 137, 711, 758 (1953).
381. Пат. США 3082205 (1955); С.А., 63, 5980 (1965).
382. Пат. США 3138101 (1962); С.А., 59, 10400 (1963).
383. Пат. США 3219726 (1965); С.А., 64, 12932 (1966).
384. Пат. США 3231171 (1956); С.А., 64, 12932 (1966).
385. Пат. ФРГ 1051100 (1959); С.А., 55, 2163 (1961).
386. C. N. Rowish, S. A. Bailey, Rubber Age, 84, 75 (1958); С.А., 54, 6171 (1960).
387. Пат. США 2723966 (1955); С.А., 59, 4516 (1956).
388. Франц. пат. 80768 (1963); С.А., 59, 8950 (1963).
389. Пат. США 2403619 (1957); С.А., 52, 4230 (1958).
390. J. L. Boone, S. A. Bailey, Rubb. Chem. u. Technol., 39, № 4, 1293 (1966).
391. Пат. ФРГ 1037057 (1957); С.А., 54, 5118 (1960).
392. Пат. США 2933172 (1958); С.А., 52, 21210 (1958).
393. Англ. пат. 933155 (1965); С.А., 62, 7984 (1965).
394. Франц. пат. 1355947 (1964); С.А., 62, 7977 (1965); 1352565 (1964); С.А., 62, 720 (1965).
395. Англ. пат. 1000633 (1965); С.А., 63, 11841 (1965).
396. Англ. пат. 1011619 (1965); С.А., 64, 8151 (1966).
397. Пат. США 2819286 (1958); С.А., 52, 15114 (1958).
398. Пат. США 3231512 (1956); С.А., 64, 9929 (1960).
399. Франц. пат. 1394567 (1965); С.А., 63, 5875 (1965).
400. Пат. ФРГ 983959 (1955); С.А., 52, 15114 (1958).
401. Япон. пат. 3396 (1957); С.А., 52, 5871 (1958).
402. Англ. пат. 731166 (1955); С.А., 50, 2198 (1956); англ. пат. 750581 (1956).
403. Пат. ФРГ 935956 (1955); С.А., 55, 1803 (1961).
404. Пат. США 3021214 (1962); С.А., 57, 10186 (1962).
405. Пат. США 3280071 (1966); РЖХим, 1968, реф. 11С250.

Вопросы техники безопасности

106. Пат. ФРГ 1117873 (1961); С.А., 57, 1683 (1962).
 107. Англ. пат. 953570 (1964); С.А., 61, 7211 (1964).
 108. Пат. США 2639276 (1953); С.А., 47, 9046 (1953).
 109. Англ. пат. 897973.
 110. Франц. пат. 1382285 (1964); С.А., 62, 14916 (1965).
 111. Пат. ФРГ 1183679 (1964); С.А., 62, 7977 (1965).
 112. Пат. США 3313762 (1967); РЖХим, 1968, реф. 226318.
 113. D. K. Thomas, Polymer, 7, № 5, 243 (1966).
 114. Голл. пат. 6196113 (1965); С.А., 63, 4497 (1965).
 115. L. N. Phillips, D. K. Thomas, Англ. пат. 1112374 (1968); РЖХим, 1969, реф. 110759.
 116. Пат. США 3357910 (1967); РЖХим, 1969, реф. 100795.
 117. Пат. США 3388091; 3388093 (1968); РЖХим, 1970, реф. 10861, 10862.
 118. Пат. США 2860083 (1958); С.А., 53, 12731 (1959).
 119. Франц. пат. 1377559 (1964); С.А., 63, 1978 (1965).
 120. Пат. США 2721857 (1955); С.А., 50, 3794 (1956).
 121. Пат. США 3155633 (1964); С.А., 62, 4179 (1965).
 122. Пат. США 2899403 (1959); С.А., 54, 961 (1960).
 123. Франц. пат. 12/4062 (1962); С.А., 57, 1023 (1962).
 124. Пат. ФРГ 1109395 (1959); С.А., 55, 6194 (1962).
 125. Вельг. пат. 654641 (1965); С.А., 61, 8459 (1966).
 126. Япон. пат. 3960 (1964); РЖХим, 1967, реф. 10441.
 127. Франц. пат. 1398557 (1965); С.А., 63, 5875 (1965).
 128. Пат. США 2857313 (1958); С.А., 53, 8681 (1959).
 129. Пат. США 258072 (1951); С.А., 46, 771 (1952).
 130. S. P. Rao, M. Sanjappa, Current Sci., 84, № 6, 176 (1965); С.А., 62, 16184 (1965).
 131. J. Beniska, E. Staudner, P. Cizovicky, С.А., 60, 1471 (1961).
 132. J. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, Makromol. Chem., 24, 205 (1957).
 133. Англ. пат. 952021 (1964); С.А., 61, 5885 (1964); англ. пат. 997820 (1965); С.А., 63, 10153 (1965).
 134. A. Delalande, Rubb. Chem. & Technol., 25, 74 (1952).
 135. P. Comptagnon, Rev. Gen. Caoutch. Plast., 20, 135 (1943); С.А., 40, 4550 (1946).
 136. D. J. Elliott, W. F. Watson, Trans. Inst. Rubber Ind., 35, 63 (1959).
 137. P. Brujn, E. R. Rix, пат. США 3179716 (1965); С.А., 63, 1977 (1965).
 138. T. Colclough, Trans. Inst. Rubber Ind., 38, № 1, T-11 (1962).
 139. M. H. Reich, G. Nowlin, Англ. пат. 888134 (1959); С.А., 56, 13100 (1962).
 140. Франц. пат. 1343947 (1965); С.А., 62, 120001 (1965).
 141. G. Natta, F. F. Scavini, M. Paganaro, A. Grignola, Chim. e ind. (Milan), 47, № 11, 1176 (1965); С.А., 64, 9022 (1965).

Высокая реакционная способность органических перекисных соединений, обуславливающая их разнообразное применение, в то же время является источником потенциальной опасности при работе с ними. При обращении с перекисными соединениями следует учитывать возможность пожара, взрыва, а также их токсичность¹⁻⁸. Наиболее тяжелые последствия вызываются взрывами.

1. Физиологическое действие

Перекисные соединения, вследствие их химической агрессивности и сильного окислительного действия, могут оказывать вредное действие на организм человека (см. обзорные работы²⁻¹⁰).

Ниже приведены величины LD_{50} ряда перекисных соединений при внутрибрюшном введении мышам^{7, 11, 13, 20, 26}:

Перекисное соединение	LD_{50} , г/кг
<i>трет</i> -Бутилгидроперекись	406
Тетраэтилгидроперекись	52 <i>микро</i> на мышь
Кумилгидроперекись	270-380
Перекись <i>трет</i> -Бутила	4572
Перекись кумила	5000
Перекисные производные метилэтилкетона	200-250
1-Перекись 1-оксипиридоксина ¹²	3080
1-Окси-1'-гидроперокси-1-оксипиридоксина	880
1-Перекись 1-гидроперокси-1-оксипиридоксина ¹²	800
<i>трет</i> -Бутилпероксидат	632
<i>трет</i> -Бутилперкарбат	914
Перекисное производное янтарной кислоты	12 <i>микро</i> на мышь
Перекись лаурила	10 000
Перекись бензола	180; 20 <i>микро</i> на мышь

¹ Для симметричных перекисей карбонильных соединений этого типа в литературе не указывается также название *о,о'*-диоксиддиалькилперекисей.

² Для симметричных перекисей карбонильных соединений этого типа в литературе указывается также название *о,о'*-дигидроперокси-диалькилперекисей.

Перекисные соединения оказывают на организм многофункциональное действие, в том числе гемолитическое и радиометическое. По степени возрастания общетоксического действия, по способности вызывать образование метгемоглобина в крови и по местному раздражающему действию можно составить ряд¹¹: перекись кумила < < *трет*-бутилгидроперекись < перекисные производные метилэтилкетона < кумилгидроперекись.

Для кумилгидроперекиси в качестве предельно допустимой концентрации в воздухе рабочих помещений приводится¹⁰ величина 1 мг/м^3 , при этом пороговая концентрация по запаху составляет $0,03 \text{ мг/м}^3$. О пороговом рефлекторного действия на световую чувствительность глаз человека и порогом рефлекторного действия на электрическую активность мозга — см.¹².

Следует отметить крайнюю недостаточность данных о хроническом действии органических перекисных соединений. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений для *трет*-бутилпербензоата $0,001 \text{ мг/л}$, для *трет*-бутилперацетата — несколько ниже¹¹. Пороговая доза в хроническом эксперименте для 1-окси-1'-гидропероксициклогексилперекиси¹² равна $0,3 \text{ мг/кг}$ и для смеси перекисных производных метилциклогексанола 1 мг/кг .

Обширный экспериментальный материал накоплен по изучению механизма биологического действия перекисных соединений в связи с выявлением их роли в процессах лучевого поражения¹⁴ и оценкой канцерогенности^{15,16}. Канцерогенное действие перекисных производных циклогексанола синергически усиливается при добавлении нитрата кобальта¹⁶.

При оценке токсичности перекисей следует учитывать не только токсичность самих органических перекисей, но и токсичность продуктов их превращения и распада в процессе переработки. Так, гидролиз перекисных соединений нередко приводит к образованию H_2O_2 , влияющей на катализаторную активность крови; перекись кумила, например, сама по себе — одна из наименее токсичных перекисей (LD_{50} для белых мышей¹¹ при введении в желудок 5 г/кг ; согласно¹⁶ LD_{50} даже 15 г/кг), однако продукты ее деградации, в частности ацетофенон, являются значительно более токсичными¹¹.

Перекисные соединения не относятся к сильным ядам, однако при попадании внутрь их необходимо немедленно вывести из организма, для чего следует вызвать рвоту, промыть желудок, используя 5%-ный водный раствор аскорбата натрия, и просто выпить последний (следует учесть нестойкость этого раствора, что требует периодического его обновления, не реже раза в месяц). Отмечено, что наибольший нейтрализующий эффект на действие перекисных соединений оказывают аскорбат натрия, а также — при поражениях кожи и глаз — бикарбонат натрия^{2, 6, 10}. Резерпин, аскорбиновая кислота и другие вещества, в том числе противолучевые препараты, оказывают профилактическое действие при отравлении некоторыми перекисями^{7, 10}.

Попадание органических перекисных соединений, особенно жидких и пастообразных, на кожу может вызвать ожог; во избежание этого надо принимать необходимые меры предосторожности. Продолжительный контакт с перекисными соединениями развивает повышенную чувствительность к ним и экземы, которые трудно поддаются лечению^{2, 16}. В этом случае люди с повышенной чувствительностью должны изменить характер работы. Перекисные производные кетонил наиболее агрессивно действуют на кожу, диалкилпер-

Таблица 8.1. Действие перекисных соединений на глаза кроликов^{2, 6, 11, 16}

Перекисное соединение	Формы, в которых применена перекись (содержание перекисного соединения)	Характер эффекта на глаза, описанный через 61 день после контакта с перекисью*
<i>трет</i> -Бутилгидроперекись	Жидкость техническая (75%) Раствор (35%) в пропилеогликоле Раствор (7%) в пропилеогликоле	1 + + + +
Кумилгидроперекись	Жидкость техническая (70%) Раствор 10%-ый в пропилеогликоле	+ + + +
Перекись <i>трет</i> -бутила	Жидкость техническая	1
Перекись кумила**		
Перекисные производные метилциклогексанола	Раствор 4%-ый в диметилфталате Раствор 1%-ый в диметилфталате	+ + +
Перекись лаурила**	Порошок технический	—
Перекись бензоила	Порошок (93%)	+

* Знак + означает легкое проходящее поражение; 1 + — сильно необратимое поражение.

** Разлагается; характерный коагулянт.

киси относительно инертны. Согласно¹⁶, перекисные производные циклогексанола и метилциклогексанола оказывают раздражающее и некротизирующее действие на кожу и слизистые оболочки глаз, под их воздействием развиваются дерматиты аллергического характера. При повторных контактах с кожей эти перекиси имеют способность к резорбции. Во избежание поражения кожи следует пользоваться перчатками и другими защитными средствами. При попадании перекиси на кожу необходимо смыть ее вначале такими растворителями, как спирт, ацетон, бензин, затем промыть пораженное место теплой водой с мылом и смазать мазью (ланOLIном)^{2, 16}. Попадание перекисных соединений в глаза может вызвать более тяжелые последствия; в табл. 8.1 приведены данные о действии перекиси на глаза кроликов. При попадании перекисных соединений или их растворов в глаза необходимо немедленно промыть пораженный глаз (или глаза) большим количеством воды, еще лучше 5%-ным раствором аскорбата натрия или 2%-ным раствором бикарбоната натрия; масла или мази применять не рекомендуется, так как они способствуют «фиксации» раздражения^{2, 6, 16}.

2. Горючие свойства

Пожароопасность перекисных соединений обуславливается их способностью к горению (что характерно и для многих других органических веществ), а также тем, что при подогриве они способны воспламеняться и даже взрываться вследствие самоускорения экзотермического процесса их распада. Наличие кислорода в составе молекулы перекиси интенсифицирует процесс горения.

Жидкие перекиси имеют сравнительно низкую температуру вспышки (табл. 8.2).

Учитывая опасность взрыва от внешнего источника огня, при определении температуры вспышки перекисных соединений рекомендуется использовать уменьшенные по сравнению со стандартными приборы³.

При контакте с сильными кислотами, под действием солей металлов переменной валентности, аминов может происходить бурное разложение перекисных соединений, приводящее к взрыву. Известны случаи пожаров и сильных взрывов в результате кислотного разложения кумилгидроперекиси. Учитывая такое активное влияние различных добавок, загрязненные перекиси необходимо извлекать из употребления и уничтожить (см. стр. 441).

3. Взрывоопасные свойства

Взрывоопасность перекисных соединений возникает в связи с возможностью их автоускоряющегося разложения в ограниченном объеме в результате нагрева, механических воздействий, детонации. Кроме того, как уже указывалось, следует учитывать и химическую нестабильность перекисей как возможную причину взрыва.

При окислении тетралина перекисью водорода в среде ацетона при отгонке растворителя получается очень взрывоопасный остаток, что связывается автором²⁰ с вероятным образованием перекисных производных ацетона. Трейбс²¹ объясняет происшедший взрыв недостаточной очисткой ацетона от следов минеральных кислот.

Описаны²² примеры аварий, вызванные образованием перекисных соединений в простых эфирах. Сводка качественной оценки взрывоопасности органических перекисей, описанных до 1950 г., приведена Крите²² и затем повторно опубликована в²³.

Ряд перекисей образуют взрывоопасные смеси. Например, перекись бензоила может взорваться при перекристаллизации из хлороформа²⁴. Перекись водорода дает взрывчатые композиции со многими органическими веществами²⁵.

Низшие представители гомологических рядов каждого типа органических перекисных соединений наиболее взрывоопасны. Так, метил- и этилгидроперекиси^{26, 27}, диметилперекись и метилэтилперекись²⁸⁻³⁰, этилпероксид³¹, перекись ацетила³² и пермурановая кислота³³ весьма взрывоопасны и чувствительны к механическим воздействиям, тогда как высшие гомологи³⁴ являются в основном сравнительно безопасными веществами.

Основными характеристиками взрывоопасности перекисей являются сила взрыва и чувствительность к механическим и тепловым воздействиям. Для оценки этих показателей в разных странах применяют существенно различающиеся методики, что затрудняет сопоставление результатов.

Сила взрыва перекисей много ниже, чем у истинных взрывчатых веществ. Так, если бризантное действие пороха принять за 100%, то действие перекиси бензоила равно³⁵ 35,7%. Подрыв 100 г перекиси бензоила с детонаторами в шпореках доказал³⁶, что взрывная сила

сухой перекиси составляет 10 условных %, перекиси бензоила, содержащей 30% воды — 1 условный %, сухой перекиси пиклотексана 11 условных %. В тех же условиях взрывная сила аммонита составляла 80–84, а черного пороха 30–35 условных %. С другой стороны, скорость распространения детонации у перекисей относительно высока; при измерении ее в идентичных условиях она оказалась равной для перекиси бензоила 760 м/сек против 460 м/сек для черного пороха³⁷.

Шенли³⁸ предложил определять силу взрыва по характеру разрушения или деформации свинцовой трубки, в которой подрывались детонатор и исследуемое вещество. В качестве эталонов фугасного действия при взрыве были взяты пикриновая кислота (I класс), нитрат аммония (II класс), перекись бензоила (III класс) и вода (IV класс). Все испытанные перекисные соединения относятся по этой классификации к III и IV классу (табл. 8.2). Кумилгидроперекись, испытанная в бомбе Траунца оказалась не способной к детонации³⁹, т. е. относится к IV классу.

Работу взрыва перекисных соединений определяли⁴⁰ в свинцовой бомбе, подрывая 10 г перекисного соединения калием — детонатором № 8 и измеряя расширение объема полости*. Результаты опытов показали, что работоспособность перекисей существенно ниже, чем у обычных взрывчатых веществ (табл. 8.3). Это является следствием отрицательного кислородного баланса (количество кислорода в г, необходимое для сжигания 100 г вещества до CO₂ и H₂O) у всех перекисных соединений. По величине кислородного баланса, определяющего теплоту и количество газообразных продуктов, а следовательно и работу взрыва, можно различать перекисные соединения, способные к взрывному разложению, и невзрывчатые перекиси. Эта градация, очевидно не абсолютная, лежит в области значений кислородного баланса минус 200 (см. табл. 8.3). Перекисные соединения с величинами кислородного баланса минус 200 и более отрицательными, например 1-перекись 1-оксидпиклотексана, перекись кумила и др., разлагаются без взрыва.

Учитывая относительную слабость взрыва органических перекисных соединений⁴¹, была предложена методика оценки давления в емкости при нагреве находящегося в ней образца перекиси. Для этого испытания образец перекиси помещали в цилиндрическую емкость, снабженную разрывной медной мембраной и сменной перфорированной пластиной с отверстием. При быстром нагреве сосуда разрывная мембрана разрушается или остается неизменной в зависимости от давления, создаваемого газообразными продуктами распада перекисных соединений и размера отверстия в пластине, через которое вытекает газ из емкости. Проводя испытания с рядом пластин, имеющих различные по площади отверстия, подбирают оп-

* Расширение при подрыве 97,5%-ной перуксусной кислоты в бомбе Траунца составляет 214 см³, скорость детонации 5103 м/сек, теплота взрыва 900 ккал/кг³⁹.

Таблица 8.2. Характеристики технических импортных перекисей^{43, 44, 48}

Категории опасности перекисей отнесены к следующей группе приятий фирмой «Швабелль» (Англия) классификации:

- А — порошковая, запыляется в сухом состоянии от трения, ударов, при возмущении, но при нормальном хранении, перевозке во влажном состоянии является относительно безопасной;
 В — порошковая, возгорается при возмущении, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 С — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 D — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 E — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 F — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 G — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 H — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 I — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 J — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 K — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 L — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 M — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 N — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 O — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 P — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 Q — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 R — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 S — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 T — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 U — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 V — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 W — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 X — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 Y — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;
 Z — порошковая, запыляется от трения, ударов, при возмущении горит, но не взрывается; при возмущении горит, но не взрывается;

Перекисное соединение	Твердая форма порошка (размер частиц, перекисный состав)	Категория опасности	Скорость горения, г/сек	Температура вспышки (открытая чашка), °C	Чувствительность к удару	Класс опасности взрыва
Бутилдипероксид (p-p в перекиси трет-бутила)	P-p (70%) в перекиси трет-бутила	F	30	38—40	Не чувствит.	IV
Жидкость (30%)	Жидкость (30%)	F	—	80	Не чувствит.	—
Жидкость (35%)	Жидкость (35%)	B	34	18	Не чувствит.	III
Порошок (35%)	Порошок (35%)	F	—	—	Не чувствит.	IV
P-p (50%) в диметилфталате	P-p (50%) в диметилфталате	F	—	—	Чувствит.	III
Жидкость (50%)	Жидкость (50%)	E	55—75	—	Не чувствит.	III
Паста (85%) в дибутилфталате	Паста (85%) в дибутилфталате	—	650	55—60	Чувствит.	—
Паста (85%) в дибутилфталате	Паста (85%) в дибутилфталате	D	—	—	Не чувствит.	III
P-p (75%) в бензоле	P-p (75%) в бензоле	F	18	21—24	Не чувствит.	III
P-p (50%) в диметилфталате	P-p (50%) в диметилфталате	E	—	—	Не чувствит.	—
Жидкость (95%)	Жидкость (95%)	F	33	65,5 (закрытая чашка 18,8 °C)	Не чувствит.	III
P-p (25%) в диметилфталате	P-p (25%) в диметилфталате	B	5	—	Не чувствит.	III
Порошок (95%)	Порошок (95%)	B	660	—	Не чувствит.	IV
Порошок (98%)	Порошок (98%)	A	1—2	—	Чувствит.	III
Паста (50%)	Паста (50%)	D	30	—	Не чувствит.	IV
Порошок (95%)	Порошок (95%)	A	—	—	Влажная не чувствит., сухая взрывается.	III

тимальное отверстие, при котором не происходит разрыва мембраны. Во избежание каталитического действия стенок сосуда внутрь вкладывается алюминиевая чашка. По этой методике получают только сравнительные данные об интенсивности процесса разложения (табл. 8.4). Испытания взрывчатых веществ по этой методике не дали надежных результатов, однако для перекисных соединений получены достаточно надежные данные, позволяющие оценить степень их взрывобезопасности^{44, 46}.

Чувствительность к удару и трению. Описан ряд случаев пожаров и взрывов, происходящих при стирании со стола одной и той же тряпкой перекисных производных метилэтилкетона и ускорителя; при смешении плохо перемешанного раствора перекисных производных кетона в полиэфирной смоле с нафтенатом кобальта; при перекачивании перекисных производных метилэтилкетона через металлическую трубку. Описан случай, когда при столкновении двух грузовиков, один из которых вес 300 фунтов сухой перекиси бензоила, произошел сильный взрыв. Известно также о возникновении огня и взрыва при поаметании сухой перекиси бензоила вешиком. В ряде случаев происходят взрывы при откачивании перекисей под вакуумом. У автора при отгонке растворителя из раствора перекиси ацетила в диэтиловом эфире произошел сильный взрыв от небольшого колебания сосуда с высушенными кристаллами перекиси. Наблюдался взрыв при перегонках гидроперекиси трет-бутила под уменьшенным давлением, при этом лавину предшествовало быстро развивающееся разложение со свечением. Криге описывает взрыв при откачивании в вакууме нагретого до 115 °C трет-бутилпербензоата²⁸. Образец пермуравьиной кислоты самопроизвольно взорвался в руках исследователя после смешения с небольшим количеством органического вещества²⁷. Описан взрыв при откидывании пластмассовой пробки со стеклянной бутылки, содержащей сухую перекись бензоила²⁶. (По мнению автора²⁶, взрыв произошел от попадания перекиси и органической пыли из атмосферы на резку бутылки.) При перемешивании шпателем 0,1 г перекисного производного формальдегида на часовом стекле произошел сильный взрыв⁴².

Чувствительность к удару некоторых перекисных соединений близка к чувствительности инициирующих веществ. Так, по чувствительности к удару полукилограммового кюпра тримерная циклическая перекись ацетона близка к таковой для азиды свинца (35 и 36—40 см соответственно)⁴⁷. Порошок димерной перекиси ацетона^{48, 49} при ударе двухкилограммовым грузом взрывается при минимальной высоте падения груза 12—16 см, в то время как та же характеристика для гремучей ртути и тринитротолуола составляет соответственно 3 и 180 см.

Перекисное производное ацетальдегида⁵⁰ взрывается при падении пробирки с высоты 2 м. Сухая перекись бензоила при ударе грузом весом 5 кг с высоты 10 см распадается⁵¹ со слабым взрывом; в тех же условиях наблюдался взрыв черного пороха при высоте сбрасыва-

Таблица 8.3. Взрывоопасные свойства

Чувствительность к удару определялась в стандартном приборе (ГОСТ 4518-48), навеска 0,05 г, лямпа в приборе по № 2 (стр. 27), взв. груза 10 кгс. Чувствительность к трению определялась (для жидких перекисей) стальными поверхностями; для твердых перекисей — еще не было

Перекисное соединение	Вид продукта (содержание перекисного соединения)	Классификация по взрывоопасности	Чувствительность к удару (% взрыва) при падении груза с высоты	
			250 мм	500 мм
трет-Бутилгидроперекись	Жидкость (95%)	—195	0	0
Перекись трет-бутила	Жидкость (98%)	—252	0	0
Перекись кумола	Порошок (97%)	—266	0	0
Перекисный продукт металлиз. кетона МЭК-1	Жидкость (100%) (18% O ₂)	—	—	—
То же	Р-р (50%) в диметилфталате	—	—	—
Перекисный продукт металлиз. кетона МЭК-3	Жидкость (100%) (12,4% O ₂)	—	—	—
1-Перекись 1-октилгидроперекиси	Порошок (97%)	—216	0	—
	Влажный порошок (90%)	—	0	—
	Паста (50%) перекиси (98% ной) в дибутилфталате	—	0	—
1-Оксид 1-гидропероксициклопентан	Порошок (97%)	—196	100; 96*	—
	Влажный порошок (90%)	—	100; 64*	—
	Паста (50%) перекиси (96% ной) в дибутилфталате	—	0	0
1-Перекись 1-гидропероксициклопентан	Порошок (98%)	—177	100; 100*	—
	Влажный порошок (80%)	—	100; 100*	—
	Паста (50%) перекиси (98% ной) в дибутилфталате	—	0	0
Смесь перекисных производных метилциклопентанона	Смесь (50%) перекиси (96% ной) в дибутилфталате	—211	0	0
трет-Бутилперцетат	Жидкость (97%)	—182	18	—
трет-Бутилпербензоат	Жидкость (98%)	—212	0	0
Перекись лаурила	Порошок (96%)	—270	0	0
Перекись бензоила	Порошок (97%)	—191	100; 64*	—
Перекись 2,4-дихлорбензоила	Порошок (97%)	—117	—	—
Тригидрат	— (100%)	—74	20	52
Пентаэритриттетранитрат	— (100%)	—10	100; 100*	—
Динитрофталаты	— (100%)	—139	28**	—
Аммиачная селитра	— (100%)	—120	0	0

* С весом груза 5 кгс. ** С весом груза 2 кгс. *** Цифры в скобках — при трении

органических перекисных соединений

жидких перекисей помещались в колбы. Нижний предел чувствительности к удару определялся путем расширения 0,1% продукта между плоскими (для твердых веществ) или сферическими (для жидких) разложения.

Нижний предел чувствительности к удару	Чувствительность к удару, кг/см ²		Расширение 10%-го продукта по ГОСТ 4.16-13, %	Триггерный эффект	Температура вспышки или температуры разложения с 3-секундной задержкой, °C	Характер вспышки
	без песка	с 30% песка				
—	1240***	—	44—59	0,2	226	Вспышка с сильным звуком
—	1240***	—	8—13	<0,05	201	Беспламенное разложение
—	Не чувствительна	—	—	—	218	Беспламенное разложение
—	—	—	96	0,33	137	Вспышка с сильным звуком
—	—	—	7	0	142	Вспышка со слабым звуком
—	—	—	3	0	—	—
>500	2900	2900	0	—	—	—
>500	2900	2900	0	—	—	—
>500	2900	2900	0	—	—	—
30	1100	220	0	—	132	Беспламенное разложение
100	1970	940	—	—	—	—
>500	2250	1110	—	—	161	Беспламенное разложение
30 (4%)	1610	220	130—140	0,5	132	Беспламенное разложение
30 (4%)	2330	220	130	0,45	—	—
>500	1970	415	8—13	<0,05	—	—
—	1600***	—	0	—	—	—
—	1240***	—	44—59	0,2	150	Вспышка с сильным звуком
—	1800***	—	8—13	<0,05	146	Беспламенное разложение
—	2900	2900	8	<0,03	112	Беспламенное разложение
30	2900	395	15—25	0,05—0,1	144	Вспышка с сильным звуком
—	—	—	12	0,05	83	Вспышка со звуком и выделением дыма
500	2000	1100	285	1	475	Вспышка со звуком
50	2000	300	550	1,9	225	Вспышка с сильным звуком
—	—	—	47	0,16	—	—
500	2900	2900	160	0,56	—	—

жидких перекисей без песка.

Таблица 8.4. Характеристики перекисных продуктов по Сименсу*

*Чувствительность к трению определялась в приборе с фторопластовыми трущимися поверхностями, указывалась максимальная нагрузка, вызывающая взрывчатое разложение

Перекисный продукт (концентрация перекисного соединения, мас. %)	Температура взрыва, °С	Не реагирует на удар груза в 2 кг с высоты, см	Чувствительность к трению, кгс	Продольное отверстие открытое сверху под давлением (диаметр), мм	Типовой удар
д-Метилгидропероксид (50)	70	200	36	3,0	*
Перекись <i>трет</i> -бутила (95)	108	200	36	1,5	*
Перекись кумила (95)	113	200	36	5,0	*
Перекись метилд-бутилкетона (60)	75	100	36	7,0	*
2,2-Ди- <i>(трет</i> -бутилпероксид)-бутан (60)	80	200	36	1,0	*
Перекись циклооксана (50)	65	100	36	2,0	*
Диметил пикриновой кислоты перекись безазидов (15)	145	50	19	11,5	Бурное горение
<i>трет</i> -Бутилпероксид (50)	150	100	36	2,0	Бурное горение
<i>трет</i> -Бутилпербазат (50)	87	200	36	1,0	*
<i>трет</i> -Бутилпербазат (95)	88	100	36	11,0	*
Ди- <i>трет</i> -бутилпербазат (50)	74	200	36	1,0	*
Перекись ацетона (25)	58	200	36	3,0	Бурное горение
Перекись лаурилата (98%)	56	100	18	1,5	*
Перекись бензола (50%-ная паста)	74	200	36	1,0	*

* Бурного горения не наблюдалось

важная 45 см и взрыв пикриновой кислоты при высоте 20 см. Кроме того, были проведены испытания чувствительности ряда перекисных соединений к удару в стандартных условиях при падении груза весом 10 кг с различной высотой^{62, 63, 64}.

В табл. 8.2 и 8.4 приведены характеристики чувствительности ряда импортных перекисных продуктов к удару; при этом твердые продукты испытывали на стандартном, а жидкие — на специально приспособленном копре⁶⁵.

Чувствительность перекисных соединений к трению определяли двумя методами, применяемыми для испытания взрывчатых ве-

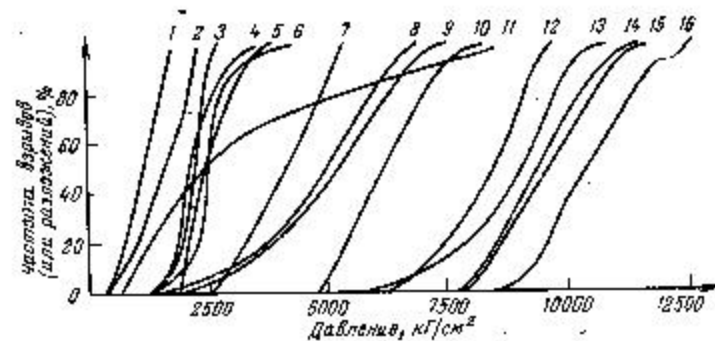


Рис. 1. Зависимость частоты взрывов (или разложений) от давления прижатия при испытании перекисных соединений на чувствительность к трению в приборе К-44-111⁶² (стр. 322):

1 — взрыв сенсора; 2 — перекись 1-гидропероксициклопентила; 3 — 1-оксид-1'-гидропероксициклопентилперекись; 4 — 1-гидропероксициклопентилперекись 160% дидутилфталата; 5 — перекись бензоата; 6 — перекисный продукт метилэтилкетона МЭК-1; 7 — ТЭП; 8 — перекись лаурилата (неполное разложение); 9 — пикрильдериват; 10 — 1-перекись 1-оксипикрильдеривата (разложение); 11 — перекись 2,4-дихлорбензоата; 12 — перекись 1-оксипикрильдеривата 50% дидутилфталата (разложение); 13 — тринит; 14 — трит-бутилпербазат; 15 — 50%-ный раствор трит-бутилпербазата в диметилфталате; 16 — перекись метилциклопентила (неполное разложение).

ществ^{62, 63} (см. табл. 8.3 и рис. 1). Помимо перекисей, данные о чувствительности которых приведены на рис. 1, были испытаны также кумилгидроперекись, перекись *трет*-бутила, перекись кумил-*трет*-бутила, перекисный продукт метилэтилкетона МЭК-3, 50%-ный раствор перекисного продукта МЭК-1 в диметилфталате, которые в данных условиях практически не разлагаются. *трет*-Бутилгидроперекись разлагается в выбранных условиях с нехарактерным взрывом лишь при величинах давления прижатия не менее 10 000 кг/см². Сименс использовал иную методику определения⁶⁴; его данные — см. табл. 8.4.

Результаты испытаний показывают, что твердые перекисные соединения, способные к взрывному разложению, обладают очень вы-

сокой чувствительностью к механическим воздействиям; жидкие — мало чувствительны к удару и трению. Применяемые в промышленности перекисные производные, если они в свободном состоянии чувствительны к удару и трению, готовят в форме растворов или паст, которые неактивны не разлагаются при механических воздействиях, однако перекиси в такой форме требуют осторожного обращения, поскольку при охлаждении, стоянии и попадании другого вещества из этих смесей могут выпадать кристаллы чистого вещества.

Чувствительность к тепловым воздействиям. Возгорание во многих случаях приводит к взрыву перекисных продуктов. В 1953 г. в США произошел особенно тяжелый взрыв — пожар и взрыв на установке синтеза *трет*-бутилпероксида из *трет*-бутилгидропероксида и уксусного ангидрида⁶⁴. При этом погибли 11 человек и было ранено 37. Полагают, что авария была вызвана перегревом паров пероксида от искры.

От искры — разряда статического электричества, возникшего на нейлоновой кофте работницы — возгорелся и взорвался установленный на бытовой дом металлический контейнер, в который пересыпали 1 фунт сухой перекиси бензоила из картонной коробки; работница погибла⁶⁵. С. С. Наметькин описал случай взрыва в светлой склянке перекиси бензоила, вышедшей из кристаллизации из смеси хлороформа и метанола, под действием испускаемого света от сожженного вещества на газовой горелке⁶⁶, расположенной на расстоянии 1 м.

Ввиду низкой термической стойкости подавляющего большинства органических перекисных соединений их чувствительность к тепловым воздействиям является важнейшей характеристикой перекисных продуктов. Поскольку разложение чистых органических перекисей и их относительно концентрированных растворов происходит с выделением тепла, а также учитывая возможность радикального автоускорения распада, возбуждение распада перекисей тепловым импульсом может вызвать их бурный распад и даже взрыв при сравнительно низкой температуре вплоть до температуры хранения. Условия развития взрыва, очевидно, зависят не только от термической стойкости самого перекисного соединения, но и от условий теплопередачи, размера образца, концентрации перекисного соединения в продукте и др. Для взрывчатых веществ, являющихся предметом обширных исследований в течение нескольких сотен лет, до сих пор нет теории, позволяющей количественно предсказать характер автоускорения распада чистого соединения⁶⁸. Для перекисных соединений эта проблема решена еще в меньшей степени. Чувствительность к тепловым воздействиям следует оценивать двояко: а) по температуре, при которой вообще может возникнуть автоускорительный распад; б) по скорости распада перекиси при данной температуре.

Температура вспышки (самовоспламенения), определяемая при нагревании небольшой навески (0,05 г)* вещества в медной гильзе,

* Нагрев больших количеств перекисей приводит в ряде случаев к более сильным эффектам, чем при испытании малых навесок. Так, 10–15 г *трет*-бутилпероксибензоата при нагревании в колбе до 100 °C разлагаются со взрывом.

погружаемой в нагретую до определенной температуры баню, с одномоментной фиксацией времени между внесением вещества в баню и моментом вспышки, позволяет оценить обе вышеуказанные характеристики, правда, только в области температур, приводящих к вспышке. В табл. 8.3 даны⁶⁹ величины температуры вспышки или заметного разложения для ряда органических перекисных соединений по этой методике; значения температур соответствуют пятисекундной задержке вспышки или заметного разложения.

Следует отметить, что исследованные вещества резко различаются по характеру вспышки. Так, ряд соединений (например, *трет*-бутилгидропероксид, *трет*-бутилпероксидат и др.) всыхивают с сильным звуковым эффектом и пламенем. Другие перекисные производные разлагаются без пламени.

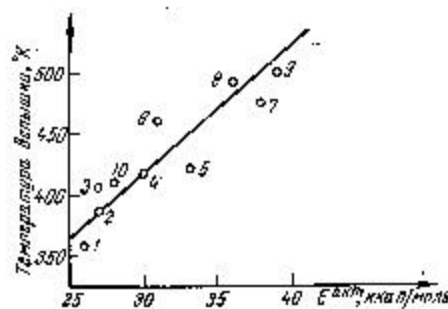


Рис. 2. Зависимость температуры вспышки (при 5-секундной задержке) от энергии активации мономолекулярности распада перекисных соединений в среде атмосферического углекислого газа: 1 — перекись 2,4-дихлорбензоила; 2 — перекись лаурила; 3 — перекись 1-гидропероксидбензоила; 4 — перекись бензоила; 5 — перекись трет-бутилгидропероксида; 6 — перекись трет-бутила; 7 — перекись трет-бутила; 8 — перекись кумиала; 9 — перекись трет-бутилгидропероксида; 10 — перекисный продукт метилэтилкетона МЭК-7.

Иницирование реакции подогревом обуславливает распад перекисных соединений по связи O—O на радикалы, которые, реагируя с другими молекулами перекиси, образуют новые радикалы и т. д. С другой стороны, выделяющееся тепло реакции вызывает повышение температуры и ускорение реакции, переходящее во взрыв, если скорость выделения тепла реакции превышает скорость теплоотвода⁶⁸. Так, взрывное разложение перекиси бензоила имеет тепловую природу⁶⁸. Величина энергии активации термического распада органических перекисных соединений по связи O—O лежит в пределах

25—40 ккал/моль и ниже энергии активации распада большинства взрывчатых веществ. Это приводит к более низким температурам вспышки (самовоспламенения). Зависимость температуры вспышки с одинаковыми временами задержки от энергий активации распада изученных перекисных производных⁶ удовлетворительно описывается прямой линией (рис. 2).

Для оценки минимальной температуры, при достижении которой может возникнуть неуправляемое разложение, используют методику, применявшуюся для определения температуры хранения пороха⁵⁷, и характеристики других продуктов, распадающихся с выделением тепла⁵⁸. Эта методика состоит в медленном (0,5 °C в мин) нагревании образца (10 г) в посеребренном сосуде с фиксацией разницы температур внутри пробы и в нагревателе. Момент начала увеличения этой разницы, вызываемый выделением тепла разложения, фиксируется как температура экзотермического разложения (см. табл. 8.4).

Испытание перекисей быстрым нагревом небольшой пробы, имитирующим тепловой удар⁵⁹ (см. табл. 8.4), выдержка контейнеров с перекисью при максимально возможной в процессе хранения температуре⁶⁰, нагрев самой большой стандартной упаковки с перекисным соединением до температуры при которой возникает самоускоряющееся разложение⁶, и другие методы применяются фирмами, производящими перекисные продукты, для непосредственной оценки опасности, возникающей при нагревании органических перекисей⁶.

Различные методы оценки опасных свойств перекисных соединений и отсутствие теоретически обоснованных критериев оценки возможности возникновения пожара и взрыва приводит к отсутствию единой классификации перекисей по степени их опасности.

Однако во всех случаях считают необходимым при градации перекисей в этом отношении учитывать ряд свойств^{1, 4, 6, 23, 30}, в первую очередь, чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, возможность и силу бурного или взрывного разложения и легкость воспламенения, определяемые по описанным выше методикам.

4. Хранение. Уничтожение. Флегматизация

Хранение. Большинство перекисных соединений даже при комнатной температуре очень медленно разлагаются с выделением газообразных продуктов, поэтому тара для таких соединений должна

иметь отверстия для выхода газов. Для лучшей сохранности нестабильные перекисные соединения следует хранить при пониженной температуре. Температура хранения 10 °C рекомендуется для перекиси 2,4-дихлорбензоила, *трет*-бутилпероксиизобутирата и перекисных производных кетонов, для перекиси ацетила — температура +5 °C. Большинство технических перекисных продуктов можно хранить при 20—25 °C. Необходимо учитывать также, что при охлаждении кристаллы перекисных производных кетонов, перекиси ацетала и ряда других перекисных соединений могут выпасть из раствора. Это приводит к возможности взрыва вследствие того, что эти соединения в свободном состоянии весьма взрывоопасны.

Хранить перекисные соединения лучше в стеклянной или полиэтиленовой таре. Во избежание загрязнения продукта его следует сохранять в исходной фабричной упаковке. Твердые перекиси, особенно высокочувствительные к механическим воздействиям, следует хранить в контейнерах-коробках, покрытых изнутри полиэтиленом или пропарафинированных. Нависающие крышки применять нельзя ввиду опасности взрыва при их открывании.

Перевозка перекисных продуктов осуществляется автотранспортом или по железной дороге малой скоростью в отдельных вагонах. Например, в США перевозка перекисей большой скоростью запрещена⁶¹. Несмотря на малую чувствительность технических перекисей к удару следует при перевозке избегать сотрясений.

Уничтожение. Разлитое жидкое перекисное соединение поглощают кизельгуром или песком. Ввиду бурного характера горения перекиси бензоила и другие перекисные соединения можно сжигать только в относительно небольших количествах с повышенными мерами предосторожности, лучше произвести разложение перекиси избытком 10%-ной щелочи и образующийся раствор бензоата натрия слить. Перекисные производные метилэтилкетона разлагают, добавляя их при перемешивании к большому избытку 20%-ного раствора едкого натра. *трет*-Бутилгидроперекись удаляют растворением не менее чем в десятикратном избытке воды.

Большие количества твердых или пастообразных перекисных соединений уничтожают сжиганием на безопасном расстоянии, поджигая их запальным шнуром.

Помимо опасности самих перекисных продуктов следует учитывать также опасность перекисных соединений, накапливающихся при самопроизвольном окислении растворителей, мономеров и других органических веществ, которые могут служить причиной пожаров, взрывов и несчастных случаев.

Описан⁶² ряд взрывов при отгонке растворителей. Для предотвращения накопления перекисных продуктов в органических растворителях в результате автоокисления рекомендуют добавлять к растворителям ингибиторы (амины, фенолы). Было испытано предохраняющее действие небольших добавок ртути, меди, амальгамы меди, натрия и цинка⁶³. При длительном хранении диэтилового эфира наилучшие результаты (почти полное отсутствие перекисных соединений

* Кроме вышеописанных методов испытаний для точной характеристики пожаро-взрывоопасности перекисных соединений необходимо знание минимального инициирующего импульса, критического диаметра и расстояния передачи детонации, условий перехода горения во взрыв. Однако сопоставимых систематических сведений об этих свойствах органических перекисных соединений в литературе пока нет (см. также⁶⁰).

через 80 недель) были получены в случае добавления амальгамы натрия. Перекисные продукты не образовывались и при хранении эфира в темно-железных бутылках или в полной темноте. Примесь перекисных продуктов в растворителе можно удалить действием трифенилфосфина, раствором FeSO_4 в 50%-ной серной кислоте, обработкой растворами сульфата натрия и хлористого олова (II), сильной теплотой, окисью свинца⁶⁴, тиомочевинной⁶⁵. При очистке растворителем от перекисных продуктов перегонкой во избежание взрыва добавляют высококипящие добавки для разбавления кубового остатка с перекисью. Гидроперекиси можно также удалить анионным обменом на сильнокислотных смолах⁶⁶ или восстановлением на смоле в сульфитной форме. Примеси перекисных соединений хорошо удаляются при пропускании растворов через колонку с окисью алюминия⁶⁷.

Из эфиров гидроперекиси хорошо удаляются с феноксиазинном и его производными, для чего смесь эфира и феноксиазина доводят до кипения, затем эфир отгоняют; феноксиазин регенерируют действием восстановителей⁶⁸. Перекисные соединения из метилцеллюлоза удаляют, пропуская его через колонку с катионитом Амберлит IR-120 в II-форме с последующей нейтрализацией смолы, поскольку унос протонов из смолы вызывает ее повышенную окисляемость⁶⁹.

Флегматизация. Для снижения пароволажности в перекисные соединения, как уже отмечалось, вводят различные разбавители и флегматизаторы. Твердые перекисные соединения измельчают и смешивают с мелом, твердыми органическими кислотами, окисью алюминия, сульфатом кальция и другими⁷⁰. Измельчение перекисных продуктов и методика введения твердых добавок детально описаны Штрубелем⁷¹. Частицы твердых перекисных соединений, например перекиси бензола, покрывают тонким слоем осадка из раствора парафина для снижения чувствительности к механическим воздействиям. В качестве флегматизатора перекисных соединений может использоваться и вода. Сравнение действия различных жидких разбавителей показывает неоспоримые преимущества диалкилфталатов, которые не только обладают хорошей растворяющей способностью, но и в некоторой степени ингибируют разложение перекисных производных⁷².

Если попадание фталата в продукт, получаемый с применением перекиси, ухудшает его качество, используют другие пластификаторы (помимо фталатов): силиконовые жидкости, трикрезилфосфат, бензол, толуол и др., в случае использования перекиси в полимеризационных процессах добавляют в перекись исходный мономер или образующийся полимер⁷³. Стабильность перекисных соединений при хранении повышают добавлением ингибиторов, акцепторов радикальных продуктов распада, антиоксидантов, веществ, связывающих примеси солей металлов в комплексы. Применение таких добавок ограничено способностью многих из них вступать в химическое взаимодействие с органическими перекисными производными.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Siemenz, Brit. Plast., 15, 557 (1962).
2. J. W. Czerwinski, Reinforced Plastics, 3, № 7, 279 (1962).
3. D. Noller, D. S. Butler, Analyt. Chem., 35, 887 (1963).
4. В. Д. Антоновский, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 309 (1964).
5. В. Д. Антоновский, Н. Д. Маурин, И. В. Мильчиков, С. М. Муратов, А. В. Солозов, Хим. пром., 1959, 897.
6. D. Noller, S. Mazurowski, C. Liodzik, E. D. Lewis, O. Magell, Ind. Eng. Chem., 51, № 12, 18 (1954).
7. Л. А. Тимонин, Гигиена и санитария, № 1, 82 (1961).
8. H. J. Kerschle, Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsstätt., 3, № 2, 25 (1958).
9. J. Oloffe, Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsstätt., 13, № 2, 25 (1958).
10. Н. В. Лазарев, Вредные вещества и их свойства, т. 1, Изд. «Химия», 1965; то же доп. изд., 1969.
11. В. Г. Овчаров, в сб. «Токсикология и гигиена в экспериментальных соединениях и химических веществах. Тезисы докладов симпозиума (Материалы 2-й конференции), Л., 1961, стр. 49, 74.
12. Г. И. Соловьев, Гигиена и санитария, № 2, 3 (1964).
13. V. J. Horgan, J. S. I. Philpott, B. W. Porter, D. B. Rooney, Biochem. J., 67, 551 (1957).
14. Сб. «Роль перекисей в окислении в различных стадиях радиационного эффекта», под ред. А. М. Кузнецова, Изд. ВУХ СССР, 1960. М. Пазарникова, Organic Peroxides in Radiochemistry, L., 1958.
15. G. Weitzel, E. Buddecke, E. Schneider, Z. physiol. Chem., 323, 211 (1961).
16. P. Kotic, H. L. Faily, Radiation Res., Suppl., 8, 193 (1963); H. L. Van Duzen, L. Laugelle, E. Orris, G. Tschob, N. Nelson, M. Kirschner, J. Nat. Cancer Inst., 37, 825 (1966).
17. И. Н. Санатский, Н. Г. Иванова и др., в сб. «Токсикология новых промышленных химических веществ», Изд. «Медицина», вып. 9, 1967, стр. 178; вып. 10, 1958, стр. 44, 45.
18. Plaste u. Kautsch., 6, 316 (1960).
19. О. И. Смирнова, Инженер труда и профзащита, № 4, 40 (1964).
20. C. R. Floyd, H. E. Stokinger, Act. Ind. Hygiene Assoc. J., 19, № 3, 205 (1958).
21. R. J. Ziehman, Plastics, 13, 1122 (1960).
22. F. H. Dickey, J. H. Riley, F. H. Rust, R. S. Treseder, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem., 4, 1573 (1919).
23. Organic Peroxides, Novadil Ltd., London, 1953.
24. J. J. Martin, Ind. Eng. Chem., 54, № 4, 58 (1960).
25. С. С. Наметкин, А. С. Кичкина, ЖФХ, 62, 2193 (1930).
26. G. R. Lappin, Chem. Eng. News, 36, 3518 (1918).
27. A. Rieche, R. Meister, Ber., 66, 718 (1933).
28. R. Criegee, Angew. Chem., 63, 398 (1951).
29. H. Seidl, Angew. Chem., 76, 710 (1964).
30. W. Treibs, Angew. Chem., 76, 990 (1964).
31. V. J. Karpovitzky, Chim. et Ind., 83, 233 (1962).
32. R. Criegee, in «Methoden der organischen Chemie» (Houben-Weyl), Bd. 8, Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 6.
33. A. V. Tobolsky, P. B. Mesrobian, Organic Peroxides, Intersci. Publ., N.Y., 1954, p. 177.

34. Organic Syntheses, Coll. v. 1, 422 (1932).
35. E. Schanley, F. P. Greenspan, Ind. Eng. Chem., 30, 1536 (1917).
36. A. Rieche, F. Hilt, Ber., 62, 2453 (1929).
37. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 34, 738 (1901).
38. A. Rieche, W. Brumschagen, Ber., 61, 951 (1928).
39. A. Rieche, Ber., 62, 218 (1929).
40. G. A. Baker, R. P. R. Shaw, Chem. & Ind., 1964, 1988.
41. J. D. Aus, A. Kueir, Ber., 48, 1137 (1915).
42. L. P. Kuhn, Chem. Eng. News, 21, 3197 (1948).
43. C. Harries, A. Köttschal, Ber., 42, 3205 (1909).
44. J. W. Cywinski, Applied Plastics, 12, 56 (1960).
45. E. Samy, Plaste u. Kautsch., 10, 33 (1963).
46. Б. Д. Кружалов, Б. И. Головащенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госхимиздат, 1963.
47. L. Metz, Z. Schiess., 23, 306 (1928).
48. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 32, 3632 (1899).
49. -Angl. pat. 620428; C.A., 43, 6118 (1949).
50. M. Rohlich, M. Sattermiltch, Z. Schiess., 46, 634 (1943).
51. Jahrbuch. Centralstelle, Wiss.-techn. Unters., 9, 148 (1908).
52. К. К. Андреев, А. Ф. Буяев, Теория взрывчатых веществ, Оборониз, 1960, стр. 55, 75.
53. J. Guillet, M. Meyer, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 1, 226 (1962).
54. X
55. Н. Колен, Explosivstoffe, 3, № 5, 57; № 6, 89 (1955); 4, № 1 (1956).
56. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958; Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934; Н. Н. Семенов, Усп. хим., 36, 3 (1967); Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939); Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», 1966.
57. D. H. Fine, Ind. Chim. Belge, 32, № 3, 642 (1967).
58. M. Nathan, Chem. News, 99, 160 (1909).
59. F. Groeneveld, J. B. Knaup, Chem. Weekblad, 50, № 10, 177 (1954).
60. J. B. Armitage, H. W. Strauss, Ind. Eng. Chem., 56, № 12, 28 (1964).
61. Fire and Explosion Hazard of Peroxy Compounds, ASTM, Philadelphia, 1965.
62. «Interstate Commerce Commission regulations for transportation of explosives and other dangerous articles by land and water in rail freight service and by motor vehicle (highway) and water (including specifications for shipping containers, USA.
63. A. Davies, J. Roy. Inst. Chem., 1956, 386.
64. W. Bailey, A. Roy, J. Soc. Chem. Ind., 65, 421 (1946).
65. Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Издательство, 1958, стр. 37; A. C. Hamstead, D. G. Lewis, L. S. van Delfinder, Ind. Eng. Chem., 53, № 2, 55 (1961).
66. Н. Н. Хвостов, авт. свид. СССР 232258 (1968); Бюлл. изобр., № 1 (1969).
67. B. Feinstein, J. Org. Chem., 24, 1172 (1959).
68. M. Fichter, Pharm. Acta Helv., 13, 123 (1938).
69. J. E. Eastoe, Chem. & Ind., 1966, 25.

70. Пат. ГДР 31929 (1964); рус. пат. 42266 (1963).
71. Пат. США 2453071 (1948).
72. W. Strubell, Plaste u. Kautsch., 5, № 4, 134 (1958).
73. Пат. США 2454254 (1948).
74. Пат. ФРГ 1139274 (1962).
75. R. Criegee, Ber., 77, 22 (1944).
76. Ф. И. Орлова, в сб. Научных трудов Куйбышевского НИИ эпидемиологии и гигиены, № 5, 1968, стр. 107.
77. H. F. Nowak, Roczn. Acad. Med. Białymst Suppl., № 11, 77 (1965).
78. A. Weingartshofer-Oftmos, P. A. Guiguere, Chem. Eng. News, 30, 4041 (1952).
79. А. Н. Клямина, Канд. дисс., Куйбышевский НИИ эпидемиологии и гигиены, 1971; в сб. Научных трудов Куйбышевского НИИ эпидемиологии и гигиены, вып. 5, 1968, стр. 98, 101, 104.
80. S. Havel, J. Grieschner, Chem. Prum., 16, 73, 233 (1966).

ГОТОВИТСЯ
К ВЫПУСКУ
В 1972 ГОДУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Вилен Лазаревич Антоновский
Органические перекисные инициаторы

Редактор О. И. Слуцкий
Технический редактор Н. В. Котля
Художник К. М. Егоров
Корректор Н. И. Попова

Т 12001. Слово в наб. 24/II 1972 г. Подп. в печ. 20/VI 1972 г.
Формат бумаги 60×90 1/16. Бум. тип. №2. Усл. печ. л. 23
Уч. изд. л. 32,34. Тираж 3000 экз. Зак. № 226. 11,2 р. 51 к

Издательство «Химия», Москва, Б-76, ул. Сормовская, 23.

Телефония № 1. Служба информации Копира по сеткам
при Совете Министров СССР, Москва, 86. Угличская, 12.

ЗИЛЬБЕРМАН Е. Н.
РЕАКЦИИ НИТРИЛОВ

30 л., ц. 3 р. 24 коп. в пер.

Книга посвящена реакциям нитрилов...
важнм реакционноспособным соединениям,
привлекающим все больший интерес иссле-
дователей и технологов. Впервые сделана
попытка обобщить и систематизировать
все известные реакции нитрильной группы,
проведена классификация реакций по ха-
рактеру образующейся новой связи. Ука-
зываются области применения реакций, их
механизмы и особенности препаративных
реакторов. Приводятся обширная библио-
графия.

Книга представляет интерес для науч-
ных работников и инженеров, работающих
в области органической химии, а также
для студентов, аспирантов и преподавате-
лей высших учебных заведений.

*ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ МОЖНО ОФОР-
МИТЬ В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-
ТЕХНИЧЕСКУЮ ЛИТЕРАТУРУ*